

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

GABRYELLA CERRI MENDONÇA

Síntese e caracterização de ZnO puro e dopado com terras raras aplicado como
adsorvente para tratamento de efluente industrial

São Carlos

2022

GABRYELLA CERRI MENDONÇA

Síntese e caracterização de ZnO puro dopado com terras raras aplicado como adsorvente para tratamento de efluente industrial

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Ciências.

Orientadora: Dra. Maria Inês Basso Bernardi

São Carlos

2022

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

C534s Cerri Mendonça, Gabryella
Síntese e caracterização de ZnO puro dopado com terras raras aplicado como adsorvente para tratamento de efluente industrial / Gabryella Cerri Mendonça; orientadora Maria Inês Basso Bernardi. São Carlos, 2022.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2022.

1. Óxido de Zinco. 2. Materiais com diferentes morfologias. 3. Tratamento de Efluentes. 4. . Indústria Têxtil. 5. Adsorção. 6. Terras-raras. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharela **GABRYELLA CERRI MENDONÇA**.

Título da dissertação: " Síntese e caracterização de ZnO dopado com terras raras aplicado como adsorvente para tratamento de efluente industrial".

Data da defesa: 04/02/2022.

Comissão Julgadora

Resultado

Dra. **Maria Ines Basso Bernardi**
(Orientadora)

(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)

Aprovado

Dra. **Elaine Cristina Paris**

(Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária /EMBRAPA)

Aprovado

Profa. Dra. **Tânia Regina Giraldi**

(Universidade Federal de Alfenas/UNIFAL)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a todos que me apoiaram durante essa jornada, e aos que acreditam que o conhecimento e a educação podem e vão mudar o mundo.

AGRADECIMENTOS

À minha família, meus pais Kelly Cerri Mendonça e Marcio Mendonça pela educação dada e apoio para finalizar essa etapa.

Ao meu irmão Guilherme Cerri Mendonça por me distrair com suas músicas nos meus momentos de estresse que passei com esse trabalho.

À minha avó Maria Eli Gomes Cerri que não me deixou desistir.

Ao meu namorado Fernando Dias Sá pela compreensão e apoio na minha decisão de dar continuidade a esse projeto.

À minha gata Pandora que não saiu do meu lado em nenhum momento da escrita desse trabalho.

À minha orientadora Maria Inês Basso Bernardi por sempre me lembrar dos prazos, por toda ajuda e auxílio, e por se fazer presente mesmo que via on-line.

À Escola de Engenharia de São Carlos, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

Aos meus amigos, que estiveram ao meu lado, mesmo que de longe, durante essa jornada.

À todos os citados, deixo minha eterna gratidão, sem vocês não teria motivação o suficiente para finalizar esse mestrado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Muito obrigada a todos!

EPÍGRAFE

“Não importa o que aconteça, continue a nadar.”

Graham Walters

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Etapas do Processo de Adsorção	25
Figura 2 - Estrutura Wurtzita na Forma Hexagonal Compacta	27
Figura 3 - Estrutura Cristalina do CeO ₂	30
Figura 4 - Representação da Cadeia Têxtil	36
Figura 5 – Diagrama Representativo das Principais Etapas do Processo Têxtil e as Características dos Efluentes Gerados em Cada Processo	38
Figura 6 - Reação de Oxi-Redução do Corante Índigo	39
Figura 7 - Fluxograma dos Métodos de Tratamento de Efluentes	41
Figura 8 - Etapas da Co-precipitação	44
Figura 9 - Etapas do Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas	45
Figura 10 - Etapas do Método de Precursores Poliméricos	46
Figura 11 - Caixa de Coleta do Efluente Bruto	47
Figura 12 – Peneiramento do Excesso de Fibras do Efluente	47
Figura 13 - Processo de Adsorção do Índigo	53
Figura 14 - Análise de Toxicidade	54
Figura 15 - Análise de pH	55
Figura 16 – ZnO Puro para os Diferentes Métodos de Síntese	57
Figura 17 – Zn _{1-x} Ce _x O (1, 3 e 5% em mol) Obtido pelo Método de Co-Precipitação	58
Figura 18 – Zn _{1-x} Ce _x O (1, 3 e 5% em mol) Obtido pelo Método Hidrotermal Assistido por Micro-Ondas	59
Figura 19 – Zn _{1-x} Ce _x O (1, 3 e 5% em mol) Obtido pelo Método dos Precursores Poliméricos	60
Figura 20 – Zn _{1-x} Nd _x O (1, 3 e 5% em mol) Obtido pelo Método de Co-Precipitação	61
Figura 21 – Zn _{1-x} Nd _x O (1, 3 e 5% em mol) Obtido pelo Método Hidrotermal Assistido por Micro-Ondas	62
Figura 22 – Zn _{1-x} Ce _x O (1, 3 e 5% em mol) Obtido pelo Método dos Precursores Poliméricos	63

Figura 23 - Espectros Raman representando todos os resultados obtidos: a) para as amostras que apresentaram solução sólida com a matriz de ZnO e b) as amostras (Zn ₃ CeMPP e Zn ₅ CeMPP) que não deram fase única	65
Figura 24 - Espectro de Infravermelho para Amostras de Zn _{1-x} Ce _x O Obtidas por Hidrotermal Assistido por Micro-Ondas	67
Figura 25- Distribuição de Partículas - Image J	68
Figura 26 - Espectro do Efluente Bruto	72
Figura 27 - Gráficos de absorbância em comparativo com a coloração do efluente pré e pós tratamento	73
Figura 28 - Diluições para encontrar a concentração	77
Figura 29 - Gráfico Absorbância x Concentração	77
Figura 30 - Etapas de Crescimento das sementes de alface	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização de Efluentes de cada Processo Têxtil	42
Tabela 2 - Nomenclatura das Amostras de ZnO Puras e Dopadas com Ce e Nd	43
Tabela 3 - Reagentes Químicos Utilizados para as Diferentes Sínteses	43
Tabela 4 - Bandas de Absorção IV	66
Tabela 5 - Comparativo de Eficácia de Remoção de Índigo em Diferentes Trabalhos	75
Tabela 6 - Dados para Encontrar a Concentração Relativa do Efluente	76
Tabela 7 - Percentual Adsorvido de Materiais no Reuso das Amostras	78
Tabela 8 - Resultados da Análise de Toxicidade	82
Tabela 9 - Resultados de DBO, DQO e pH	84
Tabela 10 - Caracterização Físico-Química de Efluente Bruto	85

RESUMO

MENDONÇA, G. C. **Síntese e caracterização de ZnO puro e dopado com terras raras aplicado como adsorvente para tratamento de efluente industrial**. 2022. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2022.

Os efluentes das indústrias têxteis são uma enorme preocupação ambiental, devido a mistura tão complexa de substâncias químicas, que são conhecidas pela sua toxicidade, alto potencial carcinogênico, e baixíssima biodegradabilidade. Entre essas substâncias estão os corantes, que são um grupo de contaminantes orgânicos e causam impacto direto aos ambientes aquáticos e aos seres humanos. A presença de corantes provenientes de indústrias têxteis em efluentes é considerado um grande problema das indústrias, por isso estes efluentes exigem um tratamento adequado antes da sua descarga no meio ambiente, e os métodos tradicionais possuem diversas limitações, como custo, adição de maior quantidade de produtos químicos e eficiência de remoção de cor e substâncias perigosas muito limitada. Com o intuito de remediar estes impactos, estão sendo estudados métodos e técnicas que possam viabilizar o tratamento de efluentes têxteis, e a adsorção tem sido uma das metodologias mais aceitas. Esse processo baseia-se na afinidade que partículas sólidas possuem em reter determinadas substâncias em sua superfície através da transferência de massa. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo explorar a eficiência de materiais com diferentes morfologias de Óxido de Zinco puro e dopado com terras raras, como adsorventes na remoção do corante índigo de um efluente têxtil, e conseqüentemente na redução da sua toxicidade. O ZnO possui baixo custo, é atóxico, não higroscópico, possui habilidades de adsorção, antibacterianas e fungicidas. Neste trabalho as amostras foram sintetizadas por três diferentes métodos: co-precipitação, hidrotermal assistido por micro-ondas e precursores poliméricos. Foram sintetizadas amostras com adição de terras raras (Cério e Neodímio) para avaliar a eficiência de adsorção. A caracterização se deu por análises de: Difração de Raios X, Área Superficial por BET, Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Infravermelho, Espectroscopia de Ultravioleta Visível, Microscopia Eletrônica de Varredura, Potencial Zeta e Espalhamento Dinâmico de Luz. Após, as amostras foram testadas no processo de adsorção, em que foi usado 200mL de efluente para $0,20 \pm 0,5g$ de nanoadsorvente, por 24 h no escuro e analisadas a concentração de índigo no Espectro UV-Vis. Os resultados encontrados a partir da caracterização dos nanoadsorventes indicaram que diferentes métodos de síntese resultam em diferentes morfologias. As análises de DRX, Raman e FTIR mostraram uma homogeneidade de todas as nanopartículas de ZnO puras e

dopadas, com exceção das amostras Zn₃CeMPP e Zn₅CeMPP, mostrando que a estrutura hexagonal Wurtzita foi predominante. O *band-gap* e o potencial zeta ficaram muito próximos, variando de 3,0 a 3,29 eV e -19,17 a 38,83mV, respectivamente. A capacidade de remoção do corante índigo se manteve em média de 95,25% ± 0,81, demonstrando uma ótima e surpreendente eficiência no processo de adsorção, assim como uma tecnologia aplicável as indústrias têxteis no seu processo de tratamento de efluentes, comprovado pela análise de toxicidade com sementes de alface, que se obteve resultados excelentes, com elevado crescimento de radículas.

Palavras-chave: Óxido de Zinco. Materiais com diferentes morfologias. Tratamento de Efluentes. Indústria Têxtil. Adsorção. Terras-raras.

ABSTRACT

MENDONÇA, G. C. **Synthesis and characterization of ZnO pure and doped with rare earth applied as an adsorbent for industrial effluent industrial.** 2022. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2022.

The effluents from textile industries are a huge environmental concern, due to such a complex mixture of chemical substances, which are known for their toxicity, high carcinogenic potential, and very low biodegradability. Among these substances are dyes, which are a group of organic contaminants and have a direct impact on aquatic environments and humans. The presence of dyes from textile industries in effluents is considered one of the biggest problems of the textile industry, this is why these effluents require adequate treatment before being discharged into the environment, and traditional methods have several limitations, such as cost, addition of more chemicals and very limited color and hazardous substance removal efficiency. In order to remedy these impacts, methods and techniques that can enable the treatment of textile effluents are being studied, and adsorption has been one of the most accepted methodologies. This process are based on the affinity that solid particles have in retaining certain substances on their surface through mass transfer. In this sense, the present work aimed to explore the efficiency of zinc oxide pure and with addition of rare earths materials as adsorbents in the removal of indigo dye from a textile effluent, and consequently in reducing its toxicity. ZnO are low cost, non-toxic, non-hygroscopic, have catalytic properties, adsorption, antibacterial and fungicidal properties. In this work the samples were synthesized by three different methods: co-precipitation, hydrothermal associated with microwave and polymeric precursors. ZnO with addition of rare earths (Cerium and Neodymium) were performed to evaluate the adsorption efficiency. Characterization was carried out by analysis of: X-Ray Diffraction, Surface Area, Raman Spectroscopy, Infrared Spectroscopy, Visible Ultraviolet Spectroscopy, SEM Morphology, Zeta Potential and Dynamic Light Scattering. Afterwards, the samples were tested in the process adsorption, in which 200mL of effluent was used for $0.20 \pm 0.5g$ of ceramic samples, for 24h in the dark and the concentration of indigo was analyzed in the UV-Vis spectrum. The results found from the characterization of nanoadsorbents indicated that different synthesis methods result in different morphologies. XDR, Raman and FTIR analyzes showed homogeneity of all pure and doped ZnO nanoparticles, with the exception of the Zn₃CeMPP and Zn₅CeMPP samples, showing that the Wurtzite hexagonal structure was predominant.

The band-gap and zeta potential were very close, ranging from 3.0 to 3.29 eV and -19.17 to 38.83mV, respectively.

The indigo dye removal capacity remained at an average of $95.25\% \pm 0.81$, demonstrating an excellent and surprising efficiency in the adsorption process, and it is a possible application technology for textile industries in their wastewater treatment process, as well as a technology applicable to textile industries in their effluent treatment process, proven by toxicity analysis with lettuce seeds, which obtained excellent results, with high growth of radicles.

Keywords: Zinc Oxide. Materials with different morphologies. Wastewater Treatment.

Textile Industry. Adsorption. Rare Earth.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	21
2 OBJETIVOS	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1 O Processo de Adsorção.....	23
3.2 Cerâmica	26
3.3 Óxido de Zinco.....	27
3.4 Dopagem de Materiais	28
3.5 Terras Raras.....	29
3.5.1 Terra Rara Cério.....	30
3.5.2 Terra Rara Neodímio.....	31
3.6 Métodos de Síntese de Sólidos Particulados	31
3.6.1 Co-precipitação.....	32
3.6.2 Hidrotermal Associado por Micro-ondas.....	32
3.6.3 Precursores Poliméricos.....	33
3.7 Setor Têxtil no Brasil.....	34
3.8 O Processo de Produção de Denim	34
3.9 Efluente Têxtil e seus Impactos Ambientais.....	37
3.10 Corante Índigo e os Impactos Ambientais.....	38
3.11 Tratamento Usual do Efluente Têxtil.....	40
3.12 Tratamento de Efluentes Têxteis via Adsorção.....	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1 Síntese e Caracterização das amostras	42
4.1.1 Método da Co-precipitação.....	43
4.1.2 Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas.....	44
4.1.3 Métodos dos Precursores Poliméricos.....	45
4.2 Coleta do Efluente Têxtil.....	46
4.3 Caracterização das Amostras.....	48
4.3.1 Difractometria de Raios X (DRX).....	48
4.3.2 Brunauer, Emmett, Teller (BET).....	49
4.3.3 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível.....	49
4.3.4 Espectroscopia Raman.....	50

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG).....	50
4.3.6 Medida de Potencial Zeta.....	51
4.3.7 Espalhamento Dinâmico de Luz.....	51
4.3.8 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....	51
4.4 Ensaios de Adsorção.....	52
4.5 Análise de Ecotoxicidade.....	53
4.6 Análises de DBO, DQO e pH do Efluente Pré e Pós tratamento	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1 Caracterizações das amostras.....	56
5.2 Resultados da Análise de Adsorção.....	72
5.3 Resultados da Análise de Ecotoxicidade.....	79
5.4 Resultados das Análises Físico-Químicas.....	83
6 CONCLUSÃO.....	86
REFERÊNCIAS.....	88

1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos possuem diversas aplicações, essas vão desde esculturas e vasos, passando para cerâmica vermelha, que engloba tijolos maciços e furados, telhas e blocos de vedação, a cerâmica branca com revestimentos e louças, cerâmicas esmaltadas, e a mais recente de suas aplicações a nanocerâmica, além de diferentes morfologias. A cerâmica é o material mais antigo encontrado pelo homem e que até hoje faz parte do desenvolvimento das tecnologias (SMITH; HASHEMI, 2009, p. 38).

Os nanomateriais são fabricados com o intuito de desenvolver produtos com melhor desempenho, custo de produção reduzido e utilizando menos matéria-prima. Nesse contexto, diversas indústrias ainda são muito tradicionais, e com o conceito ‘nano’ abrem uma oportunidade para essas indústrias rejuvenescerem, inovando no quesito de sustentabilidade, processamento, à eficiência energética, à reciclagem, ao controle de emissões e tratamento de resíduos e efluentes (TIELAS, 2014, p. 34).

O crescimento populacional e industrial leva ao aumento da poluição ambiental, devido a diversos fatores, como: queima de combustíveis fósseis, uso de pesticidas e inseticidas, vazamentos de produtos químicos e gases tóxicos. Isso acarreta em uma variedade de poluentes orgânicos introduzidos nos mais variados ecossistemas, e a sua toxicidade é a principal causa da grande preocupação para a sociedade e para as autoridades ambientais em todo o mundo, adicionalmente este problema ambiental gera um importante desafio para comunidade acadêmica-científica a fim de encontrar uma resolução para tais (MUNÕZ, 2018, p. 1).

A poluição de águas fluviais e subterrâneas resulta em diversos riscos para a saúde dos seres vivos, traz inúmeros malefícios para o meio ambiente tanto a curto quanto a longo prazo. A maioria dos contaminantes químicos presentes em águas subterrâneas e superficiais vêm de fontes industriais e agrícolas, como compostos orgânicos voláteis e agrotóxicos, respectivamente. Portanto, deve-se haver o tratamento dessas águas, e hoje diversos métodos são estudados, como métodos convencionais de tratamento biológico, ou físicos, como adsorção, filtração, coagulação, entre outros. Os processos que mais estão se desenvolvendo e tendo destaque são: adsorção e ozonização (ARAÚJO *et al.*, 2016, p. 2).

A adsorção, tem se mostrado uma tecnologia promissora na retenção de contaminantes orgânicos, minimizando ao máximo os impactos nos ecossistemas. Em geral, esse método se

baseia na concentração de sólidos na superfície de substâncias presentes em fluidos, ocorrendo a separação do mesmo. O adsorvente é o sólido em que a adsorção ocorre, já as moléculas retidas na superfície são adsorvatos. Esse processo pode ser realizado por uma cerâmica semicondutora, auxiliando na diminuição de tempo e custo dos processos biológicos tradicionais (BRITO; SILVA, 2011, p. 37).

O óxido de zinco (ZnO) pode ser utilizado como adsorvente de poluentes orgânicos de efluentes industriais. Relacionado a isso, os lantanídeos, ou terras raras, são elementos que ocorrem de forma natural em rochas e solos, e sua aplicação é muito abrangente, e uma das mais utilizadas é como catalisadores. A dopagem do ZnO com elementos terras raras é um meio utilizado convencionalmente para manipular as propriedades de sistemas ZnO (SOARES *et al.*, 2013, p. 6). Essa manipulação pode ser realizada a partir de diferentes métodos, e apresentarão mudanças significativas na sua estrutura cristalina, morfologia e propriedades (MARINHO *et al.*, 2013, p. 34).

A motivação para a realização deste trabalho é a crescente preocupação com o meio ambiente, principalmente com a manutenção dos recursos hídricos, esse onde muitas vezes efluentes industriais são descartados de forma inadequada e sem um pré-tratamento. Dessa forma, o emprego da adsorção auxilia na redução de compostos orgânicos dissolvidos em águas superficiais e subterrâneas, sendo considerado um método eficiente, sustentável a longo prazo, dispensa tratamento prévio, e ainda possibilita a recuperação do adsorvente, que leva a uma vantagem econômica. O emprego da adsorção no tratamento de efluente têxtil pode ser uma maneira que maximize a eficiência e minimize o investimento e os custos de operação em relação ao processo convencional, e que o efluente atenda os padrões de descarte pertinentes.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo realizar a síntese e a caracterização de ZnO puro e dopado com terras raras, o Neodímio (Nd) e o Cério (Ce), com diferentes morfologias, para aplicação como adsorvente para a obtenção de um eficiente tratamento de efluente de uma indústria têxtil.

Optou-se pela dopagem para obter diferentes morfologias e áreas superficiais, analisando a eficiência de remoção do corante índigo para cada dopagem. E a escolha desse material se deve a possibilidade de reúsos desse material, sem necessitar depositar esse material em aterro sanitário no fim do ciclo de vida.

Os objetivos específicos desse trabalho são:

- Sintetizar as partículas de $Zn_{1-x}Ce_xO$ e $Zn_{1-x}Nd_xO$ com $x = 0, 1, 3$ e 5% em mol pelos diferentes métodos químicos: hidrotérmal associada por micro-ondas (MHM), coprecipitação (MCO) e precursores poliméricos (MPP). Com a finalidade de obter nanopartículas com morfologias e características estruturais, óticas e eletrônicas distintas.
- Caracterizar as partículas a partir das técnicas de DRX, BET, UV – VIS, RAMAN, MEV-FEG, Potencial Zeta, Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).
- Coleta do efluente para o estudo de adsorção.
- Realizar as análises físico-químicas no efluente antes e depois do tratamento, além do teste de toxicidade.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O Processo de Adsorção

O processo de adsorção é explicado via transferência de massa sólido-fluido, sendo o sólido o adsorvente e o fluido o adsorvato, separando substâncias. Os componentes adsorvidos se concentram na superfície do sólido, assim quanto maior for a superfície por unidade de peso de sólido (porosos) maior será a porcentagem de adsorção (COSTA *et al.*, 2019, p. 44).

Segundo SOTILES (2017, p. 27), os fatores influenciadores no processo adsorptivo são:

- Natureza do adsorvente: a taxa de adsorção depende dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente bem como a distribuição do tamanho de poros.
- Natureza do adsorvato: a polaridade do adsorvato limita a afinidade com o adsorvente.
- Temperatura: influência nas constantes de velocidade da reação.
- pH: é importante para conduzir as interações eletrostáticas entre adsorvente e adsorvato.
- Área superficial: o processo de adsorção ocorre na superfície das partículas, por isso quando maior a área e mais porosa mais efetivo o fenômeno.

De acordo com ALMEIDA; DILARRI; CORSO (2014, p. 6), as vantagens de se utilizar a adsorção, são:

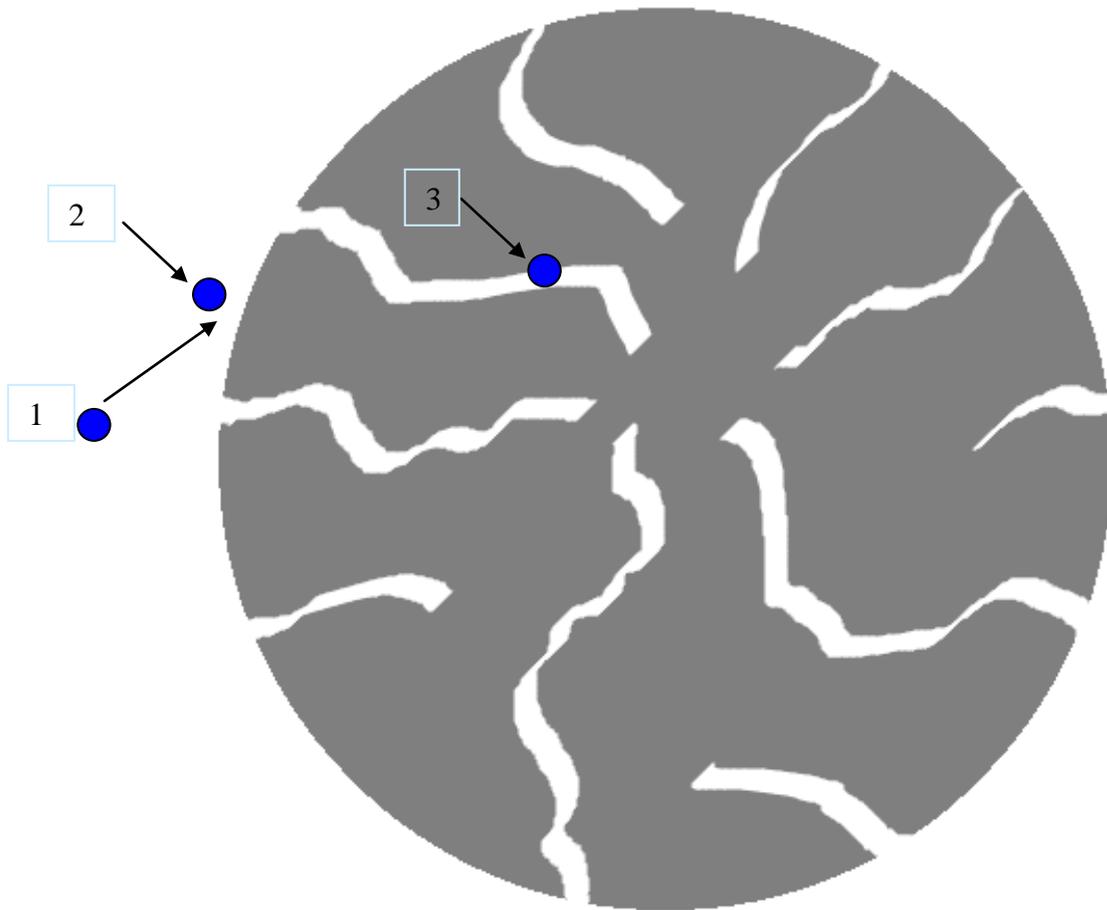
- Eficiência na remoção de poluentes;
- Redução na formação de lodo;
- Não necessita de grande área física para sua aplicação;
- Baixo custo de aplicação;
- Curto período de tratamento;
- Reutilização do adsorvente;
- Não geração de substâncias tóxicas após tratamento;
- Remoção total da molécula do contaminante, não deixando subproduto tóxico.

A adsorção depende da natureza das forças envolvidas, e pode ser classificada conforme sua intensidade de ligação, como: física (fisissorção) ou química (quimissorção) (COELHO, 2014, p. 294):

- A adsorção física é exotérmica e reversível, e ocorre por diferença de energia ou força de Van der Waals (interação dipolo-dipolo), é o que acontece em processos de separação e purificação, e ocorre em multicamadas, ou seja, a quantidade adsorvida é a necessária para cobrir a superfície.
- A adsorção química é exotérmica e irreversível, e ocorre por ligações químicas covalentes, e desfeita por efeito catalítico e ocorre somente em monocamada, ou seja, a quantidade adsorvida é a necessária para ocupar os sítios ativos.

A cinética de adsorção estuda a velocidade e mecanismos das reações, ou seja, o quão rápido, se formam os produtos da reação e o consumo dos reagentes, na adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto (PIRES *et al.*, 2020, p. 26). As etapas do processo de adsorção se encontram na Figura 1.

Figura 1 - Etapas do Processo de Adsorção



Fonte: A autora, 2021.

Segundo VALENCIA (2007, p. 47):

- 1) Ocorre o transporte do adsorvato através da solução líquida para a camada limite do adsorvente. Esta etapa sofre influência da concentração do fluido e da agitação;
- 2) Ocorre, através da transferência de massa via difusão externa, a entrada pela camada limite e após entre os poros do adsorvente ao longo da superfície. Esta etapa depende da natureza das moléculas do fluido;
- 3) Ocorre a ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente. Os adsorvatos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente via forças químicas. O tempo que o adsorvato fica ligado à superfície do adsorvente depende da energia entre as forças exercidas pela superfície e as forças de

campo das moléculas vizinhas. Esta etapa é a principal no processo de adsorção para determinar a velocidade da reação.

A cinética de adsorção é mais rápida na superfície externa do adsorvente, e mais lenta nas superfícies internas, sendo facilitado pela agitação. A velocidade de reação é influenciada pela ordem de reação, constante de velocidade, energia de ativação, a quantidade de soluto retirada de uma solução em relação ao tempo (COELHO, 2014, p. 297).

CANTELI (2013, p. 59) cita que os adsorventes ideais devem apresentar as seguintes características:

- Elevada seletividade;
- Facilitar o transporte para uma rápida adsorção;
- Estável química e fisicamente;
- Baixa solubilidade com o líquido, preservando as propriedades físicas e químicas do adsorvente;
- Não causar reações químicas indesejáveis;
- Possuir a capacidade de ser regenerado;
- Economicamente viável.

3.2 Cerâmica

As cerâmicas são de natureza inorgânica, e com interações predominantemente iônicas, ou seja, são formadas por elementos metálicos e não metálicos, porém com alguma natureza covalente. Características como baixa condutividade térmica e elétrica, elevado ponto de fusão, baixa densidade e alta resistência a corrosão, abrasão e compressão, fazem com que esse material seja cada vez mais estudado nas mais distintas áreas, como por exemplo em nanomateriais (CALLISTER, 2008, p. 38).

São considerados nanomateriais aqueles que apresentam pelo menos uma dimensão na ordem de 1 a 100 nanômetros, próximo da escala molecular. O diferencial desses tipos de materiais é potencializar as propriedades físico-químicas dos mesmos para as mais diversas aplicações tecnológicas (SANTOS *et al.*, 2010, p. 4).

Segundo VILLAS-BÔAS (2013, p. 6), o interesse em nanopartículas cerâmicas tem aumentado nos últimos anos por causa de suas propriedades diferenciadas. A elevada área de superfície e alta reatividade das nanoestruturas cerâmicas levam a criação de um material com propriedades superiores, sendo essas características únicas dos pós nanométricos.

Essas nanopartículas são utilizadas como matérias-primas, aditivos na formulação de produtos, e outras inúmeras aplicações. Em relação ao meio ambiente, uma das aplicações das nanopartículas estão na adsorção de poluentes orgânicos (SANTOS *et al.*, 2010, p. 4).

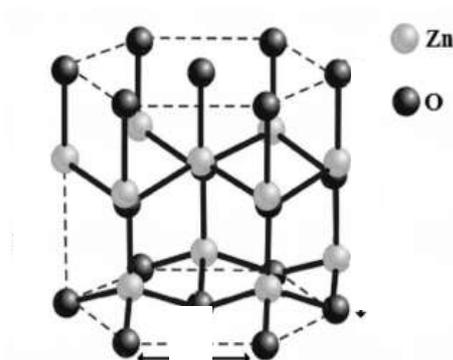
3.3 Óxido de Zinco

Um dos materiais interessantes para aplicação de degradação de corantes orgânicos, é o óxido de zinco, pois apresenta uma capacidade de desintoxicar o meio através de mecanismos adsorptivos e é atraente do ponto de vista econômico (BÜRGER, 2011, p. 1).

O óxido de zinco é a 23ª substância mais abundante na crosta terrestre, e o segundo semicondutor mais popular estudado e tem se tornado um material atrativo, pois ele apresenta diversas propriedades, como: estabilidade física e química, boa transparência, alta mobilidade eletrônica, ampla energia de *band-gap*, forte luminescência, alta capacidade de oxidação e ausência de toxicidade e baixo custo (JARRAH; ALESSA, 2019, p. 164). Além disso, o ZnO apresenta diversas morfologias, o que o coloca como um material de altíssimo interesse para as mais diversas aplicações tecnológicas atuais (MAYRINCK *et al.*, 2014, p. 1188).

O ZnO possui três estruturas, o sal-gema (Na-Cl) que é obtido a altas pressões, a blenda de zinco, que é estabilizada somente por crescimento em substratos cúbicos, e a mais termodinamicamente estável a temperatura ambiente é a estrutura Wurtzita (Figura 2), onde as camadas de ânions de oxigênio (O^{2-}) e cátions de zinco (Zn^{2+}) estão coordenadas tetraedricamente num arranjo hexagonal compacto (MARANA; SAMBRANO; SOUZA, 2010, p. 811).

Figura 2 - Estrutura Wurtzita na Forma Hexagonal Compacta



Fonte: MARANA; SAMBRANO; SOUZA, 2010.

Os semicondutores são materiais que apresentam propriedades de condução elétrica intermediárias entre isolantes e condutores, e isso é realizado a partir da modificação de sua composição química ou estrutura cristalina. O que torna um material um bom condutor são os seus elétrons de valência serem fracamente ligados ao átomo, podendo ser facilmente deslocado, já um bom material isolante é aquele que apresenta os elétrons de valência fortemente ligados aos átomos (MELLO; INFRATOR, 1980, p. 3).

Semicondutores apresentam uma faixa de energia, que é conhecida como *band gap*, ela separa a banda de valência da banda de condução, e a diferença entre condutores e isolantes está na largura dessa faixa, nos semicondutores o *band gap* tem valores de até 4,0 eV, ou seja, é uma característica decisiva na condutividade do material (MORAIS, 2018, p. 4).

Os semicondutores têm uma energia de *gap* pequena, logo os elétrons não apresentam uma ligação forte com os átomos e o seu tipo de ligação é predominantemente covalente (MORAIS (2018), ASKELAND, 2010).

As propriedades dos semicondutores são afetadas por meios físicos como variação de temperatura e exposição a luz ou meio químico como a adição de átomos de impurezas. A inserção desses átomos pode ser chamada de dopagem, e essa ação pode levar a criação de elétrons-buraco, ou ausência de elétron, e isso se torna uma característica importante na teoria de bandas (SWART, 2008, p. 149).

3.4 Dopagem de Materiais

A dopagem de materiais é uma forma do material ter novas propriedades, morfologias e desempenho. Diante disso, a dopagem é definida como a adição de materiais ou impurezas em uma rede cristalina com a intenção de modificar as propriedades do material dopado (OLIVEIRA, 2017, p. 22).

Os semicondutores dopados são divididos de acordo com a quantidade de elétrons-buraco que o elemento dopante realiza na mistura, e esses dois tipos de semicondutores extrínsecos são tipo **n** e tipo **p**. O material dopado tipo **n** utiliza elementos contendo cinco elétrons na camada de valência (penta valentes), no entanto o 5º elétron fica livre, pois não se liga com ninguém, resultando em um material eletricamente neutro. E o material dopado do tipo **p** utiliza elementos contendo átomos trivalentes, ou seja, falta um elétron para completar as ligações covalentes, e isso se chama buraco, isso também resulta em um material eletricamente neutro (RODNYI; KHODYUK, 2011, p. 777).

Segundo PARANGUSAN; PONNAMMA; AL-MAADEED (2019, p. 1), as propriedades do ZnO são reforçadas quando metais de terras raras são utilizados para dopagem, tornando-o um material aplicável em diversas áreas, como biossensores, diodos emissores de luz, spintrônica¹ e adsorventes, por isso o interesse em usar o ZnO para aplicações promissoras.

3.5 Terras Raras

As terras raras compõem dezessete elementos que estão presentes na tabela periódica no grupo de Lantanídeos mais o Ítrio e o Escândio, todos eles apresentam comportamentos químicos semelhantes. Esses elementos foram descobertos em rochas, solos e águas, e levam esse nome, pois o seu isolamento e identificação não eram fáceis. Pensava-se também que eram pouco abundantes. No entanto, esses elementos são amplamente encontrados na crosta terrestre, sendo que a terra rara presente em maior quantidade é o Cério (SUGIMOTO, 2019).

Os elementos terras raras são divididas com base no peso atômico, as terras raras leves com número atômicos de 57 a 64 e as terras raras pesados de número atômicos entre 65 e 71, além do ítrio e escândio. Receberam esse nome, pois raramente são encontrados em quantidades economicamente viáveis e por apresentarem complexidade no seu processo de obtenção (SILVA *et al.*, 2019b, p. 4).

As configurações eletrônicas das terras raras são semelhantes, todos os elementos apresentam $5s^25p^2$ na camada de valência. Uma importante característica associada a essa configuração é a ocorrência da contração lantanídica, isso é, a diminuição uniforme do tamanho atômico e iônico com o aumento do número atômico (SOARES *et al.*, 2013, p. 12).

As aplicações dos elementos terras raras concentram-se em áreas de alta tecnologia, relacionadas a energia limpas e controle de emissões atmosféricas. Segundo a Mineral Commodity Summaries (2019), existem 120 milhões de toneladas de reservas de terras raras em todo o mundo e os países detentores das maiores são China com 36,6%, Brasil com 18,3% e Vietnã com 18,3%, o restante está dividido entre Rússia, Índia, Groelândia e Estados Unidos.

Atualmente as terras raras são consideradas minerais estratégicos, pois são indispensáveis para a economia de um país e não apresentam substitutos em suas aplicações,

¹ Spintrônica: é a exploração da propensão quântica dos elétrons, fazendo uso dos estados de suas cargas (HIROHATA, 2015).

² SUGIMOTO, L. Em busca de terras raras. Jornal Unicamp, 2019.

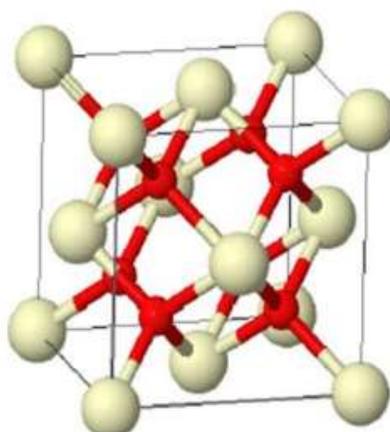
além disso, a demanda mundial desses elementos é elevada, e isso acarreta em um alto valor agregado do produto. O Brasil, por ser detentor de uma das maiores reservas de terras raras, tem buscado novas tecnologias para a exploração desses minerais (SILVA *et al.*, 2019b, p. 5).

3.5.1 Terra Rara Cério

O elemento químico Cério tem número atômico 58 e é classificado na família de lantanídeos. Sua abundância na crosta terrestre é de 60 ppm e isso explica o porquê que o Ce é o 26º elemento em frequência de ocorrência, o que o torna o lantanídeo mais abundante (MARTINS, 2007, p. 2).

O óxido de cério (CeO_2) é o composto mais estável de cério devido a sua estrutura cúbica do tipo fluorita (Figura 3), onde os íons Ce^{+4} ocupam as posições dos vértices e das faces, enquanto os íons O^{2-} ocupam posições intersticiais octaédricas na rede, formando uma estrutura cúbica simples dentro da estrutura cúbica de face centrada (FIRMINO *et al.*, 2017, p. 66).

Figura 3 - Estrutura Cristalina do CeO_2



Fonte: SANTOS (2013, p. 28).

O cério é o único elemento dos lantanídeos, no estado tetravalente, que é estável em solução aquosa, no entanto a influência da carga maior e tamanho iônico menor faz com que os sais do íon Ce^{+4} sejam hidrolisados em soluções aquosas de modo mais fácil do que o íon Ce^{+3} (MARTINS, 2007, p. 2).

O potencial de aplicação do CeO_2 abrange uma gama de vertentes tecnológicas, e isso se deve as propriedades como: faixa de potencial de redox, alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina, alta afinidade por compostos contendo hidrogênio, nitrogênio e enxofre, *gap* de banda larga, alto índice de refração, alta constante dielétrica, alta constante dielétrica, boa transmissão nas regiões visível e infravermelha, forte adesão e alta estabilidade contra abrasão mecânica, altas temperaturas e ataque químico (YANG *et al.*, 2018, p. 1075).

Existem diversas aplicações para o semicondutor CeO_2 , entre elas: como material para polimento, sensores de oxigênio, revestimentos de metais e ligas contra oxidação, dispositivos fotônicos e eletrônicos, e como catalisadores é um aliado no processo de preservação ambiental, sua síntese é relativamente simples (NUNES, 2019, p. 7).

3.5.2 Terra Rara Neodímio

O elemento químico Neodímio tem número atômico 60 e é classificado na família dos lantanídeos. É o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, com 41,5 ppm atrás apenas do Ce, além de ser um dos terras raras mais reativos. É higroscópico, ou seja, reage instantaneamente com o oxigênio atmosférico, gerando o óxido de neodímio (Nd_2O_3) (MEIJA *et al.*, 2016, p. 273).

O Nd_2O_3 apresenta uma estrutura cristalina hexagonal, e é termodinamicamente estável no seu estado trivalente. O íon Nd^{+3} possui três elétrons na camada de valência, é considerado como um dos centros luminescentes de terras raras mais eficientes, sendo que a maior parte de suas transições está localizada na região do infravermelho (CARVALHO *et al.*, 2017, p. 27).

Existem diversas aplicações para o óxido de neodímio, como amplificadores ópticos, elementos ativos para lasers de estado sólido, componentes para sistema catalítico, decomposição de nitrogênio, revestimentos protetores, ímãs permanentes, catalisadores para indústria petroquímica, entre outras. A grande maioria das aplicações do Nd_2O_3 em escala nanométrica, é um material que vem despertando grande interesse de estudo (HERNÁNDEZ, 2018, p. 12).

3.6 Métodos de Síntese de Sólidos Particulados

Existem diferentes rotas de síntese de pós cerâmicos, e a importância de cada uma delas estão nas propriedades físicas e estruturais, que dependem do método que serão

utilizados para a realização da síntese. Os métodos mais conhecidos são: hidrotermal assistido por micro-ondas, síntese eletroquímica, solvotermal, sonoquímica, deposição de vapor, co-precipitação, microemulsão, sol-gel, método dos precursores poliméricos, *spray-drying*, entre outros (ERHARDT; BERGMAN; RODRIGUEZ, 2018, p. 31).

Destaca-se nesse trabalho os métodos de co-precipitação, hidrotermal associado a micro-ondas e Precursores Poliméricos. Esses métodos são simples e de baixo custo, e vem sendo largamente utilizados para a produção de cerâmicas dopadas ou não.

3.6.1 Co-precipitação

A síntese via co-precipitação se inicia com a preparação de uma solução homogênea aquosa ou não, contendo cátions desejados seguida da precipitação desses. Para que ocorra a precipitação é necessário que os cátions ou ânions em solução estejam em concentração mais elevada do que o produto de solubilidade, e isso acontece quando há uma mudança de pH através da adição de um sal insolúvel (COSTA, 2013, p. 23).

De acordo com MAZALI (2005, p. 23), o método de co-precipitação se baseia na precipitação simultânea de todos os componentes do sistema, onde os óxidos metálicos, como o ZnO, são precipitados na forma de óxido inorgânico insolúvel. Esse método é aplicável para um grande número de materiais. No entanto, a sua desvantagem é que não garante homogeneidade, apenas é garantida para a precipitação de uma única espécie, pois é impossível encontrar duas ou mais espécies com o coeficiente de solubilidade.

A síntese via co-precipitação ocorre através de reações químicas, como redução, oxidação, hidrólise e fotoredução. Parâmetros como solubilidade, condições de tempo de reação, agitação e velocidade da adição dos reagentes, temperatura da síntese, pH e concentração devem ser bem controlados, pois influenciam na formação dos pós nanométricos (MAYRINCK, 2014, p. 1192).

3.6.2 Hidrotermal Assistido por Micro-ondas

O método hidrotérmico vem sendo muito utilizado para a síntese de amostras com tratamentos térmicos a baixas temperaturas. Esse método apresenta vantagens perante outras técnicas de síntese, como obtenção de material de alta cristalinidade, estreita distribuição granulométrica, alta pureza, equipamento simples por serem passíveis de serem construídos, barato e não causa danos ao meio ambiente (FELTRIN, 2010, p. 11).

A partir do método hidrotérmico assistido por micro-ondas, as nanopartículas são sintetizadas de forma direta e homogênea. O aquecimento ocorre dentro do material, e é transferido para toda a vizinhança, eliminando o gradiente térmico, promovendo uma nucleação homogênea e um crescimento uniforme das partículas (VOLANTI *et al.*, 2008, p. 540).

Esse método se baseia em reações com temperatura acima da ambiente e pressão acima de 1 bar. São reações heterogêneas em fase aquosa que utilizam água e pressão a temperatura mais elevada para acelerar as reações entre os sólidos. A água possui dois papéis nessa síntese: solvente e transmissora de pressão média (FELTRIN, 2010, p. 11).

As sínteses de óxidos metálicos são muito viáveis quando realizadas pelo método hidrotermal associado a micro-ondas. Trata-se de uma técnica considerada mais prática, com um bom controle de homogeneidade, tamanho de partícula, composição química e fases morfológicas (MUKHAMEDSHINA *et al.*, 2017, p. 2).

No trabalho de SILVA (2012, p. 38) foi realizado a síntese de ZnO a partir do método hidrotermal associado a micro-ondas, e o resultado obtido mostrou que esse processo oferece uma boa homogeneidade morfológica e estrutural do material. A morfologia encontrada foi a de estrela, com bastões com seção transversal hexagonal e ponta facetada em forma de espada se uniam por um ponto em comum.

3.6.3 Precursores Poliméricos

Uma das técnicas que mais se destaca é dos Precursores Poliméricos sendo ideal para a obtenção de óxidos inorgânicos em forma de pós, com tamanho de partículas na ordem de nanômetros (BRAGA *et al.*, 2014, p. 37).

Essa síntese se baseia na formação de uma resina polimérica a partir de uma reação química chamada poliesterificação entre um íon metálico, um álcool e um ácido polihidroxi. Após essa mistura, com aquecimento, obtêm-se uma resina de alta viscosidade, que é aquecida acima de 300°C, acarretando na quebra do polímero, que leva a eliminação de substâncias orgânicas e a expansão da resina, resultando na cristalização de materiais como o Zinco e o Titânio, essa etapa da síntese é denominada *puff*. Há a formação de um material semicarbonizado, de cor preta, de aparência semelhante a uma espuma (SOUZA, 2018, p. 36).

O método dos Precursores Poliméricos possui vantagens como a eliminação da formação de complexos estáveis com uma ampla faixa de pH na solução inicial, fornece

materiais com características bem definidas, pós manométricos, filmes homogêneos, baixo custo e não necessita de equipamentos sofisticados (VIEIRA *et al.*, 2008, p. 28).

OLIVEIRA (2017, p. 50) realizou a síntese de ZnO a partir do método dos Precursores Poliméricos, em que o óxido de zinco foi calcinado a 500°C. O tamanho médio da partícula calculado foi de 48 nm e a morfologia encontrada foi a de esferas.

3.7 Setor Têxtil no Brasil

Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT, 2019), o Brasil é o sexto maior produtor e terceiro maior consumidor de **denim** do mundo e o quinto maior produtor de malhas, com uma produção nacional média equivalente a 1,2 milhão de toneladas anualmente.

Ainda de acordo com a ABIT, o faturamento da cadeia têxtil e de confecção é de USD 48,3 bilhões anualmente, além de ser o segundo maior empregador no Brasil e segundo maior gerador do primeiro emprego, com 25 mil empresas em todo país, logo está diretamente conectado com o desenvolvimento do país, sendo ainda que o Brasil possui uma cadeia têxtil completa, tendo desde a produção de fibras com a plantação do algodão até os desfiles de moda, sendo referência mundial em design de moda praia, *jeanswear* e *homewear*.

O **denim** é o tecido precursor do jeans, possui um dos tipos de ligamentos, sarja ou cetim, a partir do entrelaçamento de dois fios, sendo um deles tingido com corante índigo, o mais usado do processo, e o motivo da coloração azul das calças jeans. O **denim** é o tecido que possui o maior volume de produção e que tem maior publicação em tendência de moda mundial (SOUZA, 2018, p. 18).

3.8 O Processo de Produção de **Denim**

O processo de confecção de **denim** no Brasil ocorre em longos processos até a etapa final, com um criterioso controle de qualidade, principalmente por que a sua fabricação é muito nociva ao meio ambiente, pois utiliza cerca de 11 mil litros de água para cada peça, além de resíduos e corantes que causam um forte impacto na natureza, de acordo com a FEIRA BRASILEIRA PARA A INDÚSTRIA TÊXTIL (FEBRATEX, 2019).

As etapas produtivas alinham três setores da economia: primário, secundário e terciário. O primário com o produtor rural de algodão, o secundário com o beneficiamento do

algodão e o terciário com as tecelagens para obtenção do **denim**. Além disso, ainda existem as indústrias de fabricação do jeans, que é o produto final (FEBRATEX, 2019).

Segundo PEREIRA (2009, p. 42), o processo de produção (Figura 4) de tecido plano (entrelaçamento de dois fios em ângulo reto) se inicia com:

- Fiação do algodão: composto por operações que transformam as fibras em fios por processo do fio cardado ou processo do fio penteado, com relação de massa por unidade de comprimento (títulos) e esses em rocas de algodão prontos para urdimento a partir dos filatórios. Nessa etapa não há geração de efluentes líquidos, pois todos os processos são à seco.
- Urdimento: o rolo de urdume é feito com as rocas de algodão nas gaiolas (suporte que alimenta a urdideira e garante a regularidade de tensão dos fios), formando o rolete de urdume. Nessa etapa não há geração de efluentes líquidos, pois o urdimento ocorre à seco.
- Tingimento: essa etapa se inicia com o tingimento dos fios de algodão, é utilizado o índigo como corante, é nessa etapa que o efluente usado nesse trabalho foi coletado na sua entrada na estação de tratamento. Por fim, nessa etapa, é realizada a engomagem, que é a preparação para a tecelagem, em que uma substância que aglutina as fibras e protege os fios de se romperem no tear. O processo de tingimento possui operações de lavagens em banhos quentes, para retirar o excesso de corante não fixado às fibras.

De acordo com MOREIRA (2019, p. 18), o processo de tingimento ocorre em 3 etapas:

1. Montagem: transferência do corante para a fibra;
 2. Fixação: reação entre o corante e a fibra;
 3. Tratamento final: lavagem a quente com detergentes para retirar o excesso de corante que não foi fixado na fibra, fazendo que o corante impregnado na fibra não se solte na lavagem ou suor.
- Tecelagem: o rolo de urdume entra no tear e é realizado o entrelaçamento do fio de urdume (sentido longitudinal) com o fio de trama (sentido transversal). Existem diferentes tipos de teares, os mais comuns de pinça e de jato de ar. É nessa etapa que está presente a padronagem do tecido a ser desenhado. Nessa etapa não há geração de efluentes líquidos, pois a tecelagem ocorre à seco.
 - Acabamento: o **denim** já pronto passa por beneficiamentos finais, como a chuscagem (queima da penugem do tecido de algodão), lavagem (retirada

de goma com uso de amaciantes), ramagem (endireitamento de trama) e sanforização (endireitamento do urdume, com pré-encolhimento), consequentemente aumento de brilho, toque mais agradável, resistência ao desgaste e ao esgarçamento, evitar ataques microbiológicos, tornando-os mais atrativos aos consumidores. Nessa etapa há geração de efluentes líquidos, que se unem com o do tingimento para o tratamento dos mesmos.

- Qualidade e revisão: nessa etapa, todas as análises de aprovação do tecido são realizadas, assim como sua classificação em primeira ou segunda qualidade.

Figura 4 - Representação da Cadeia Têxtil



Fonte: SINDICATO DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS DO ESTADO DE SÃO PAULO (SINDTÊXTIL, 2015).

A indústria têxtil é o segundo setor mais poluidor do meio ambiente, pois emite cerca de 8 a 10% de GEE's, libera 500 mil toneladas de microfibras sintéticas nos oceanos anualmente e ainda polui corpos hídricos e solos tanto pelo uso de pesticidas na plantação das fibras naturais (como o algodão na indústria de **denim**) como na liberação dos efluentes para o meio ambiente (ZOZ, 2020).

Segundo NEVES et.al. (2015, p. 228), cerca de 100 toneladas/ano de corantes têxteis são descarregados em corpos hídricos. O efluente proveniente da etapa do processo de tingimento do Denim tem como composição principal o corante índigo, que é de baixa biodegradabilidade, alta solubilidade e tóxicos ao homem e meio ambiente.

Segundo BUSCIO *et al.* (2015, p. 123), o elevado consumo de água pelas indústrias têxteis se dá pelas constantes lavagens necessárias no processo de tingimento e acabamento, tornando assim a disponibilidade hídrica uma das principais delimitadoras da indústria têxtil. Aliado a pressão dos órgãos ambientais por um tratamento de águas residuárias de qualidade faz com que as indústrias têxteis se interessem por um reuso do efluente dentro do processo produtivo, proposta interessante devido a elevada utilização da água dentro da indústria, para isso é necessário um tratamento de elevada qualidade.

3.9 Efluente Têxtil e seus Impactos Ambientais

Segundo a NBR 9800 (1987), o efluente líquido industrial é o despejo líquido proveniente de qualquer estabelecimento industrial que é formado em qualquer processo, como por exemplo na indústria têxtil, onde o setor do tingimento é o que possui maior problema ambiental, devido os corantes usados.

As indústrias têxteis consomem um grande volume de água, e também são responsáveis por gerarem uma grande quantidade de efluentes líquidos, para fabricar uma tonelada de tecido utiliza-se aproximadamente 250 toneladas de água, gerando um efluente proporcional a essa quantidade (MIRJALILI; NAZARPOOR; KARIMI, 2011, p.1047).

De acordo com Paschoal e TREMILIOSE (2005, p. 766), os efluentes têxteis provenientes do tingimento de fios têxteis, são resistentes a degradação biológica e após o contato com meio aquático a separação é muito dificultada, gerando assim um efluente com um potencial de poluição elevado além de sua toxicidade para esse meio, mostrando que o método ideal de tratamento é via adsorção, pois o objetivo principal de uma estação de tratamento de efluentes é reduzir ao máximo o impacto do mesmo no meio ambiente.

Segundo BELTRAME (2000, p. 49) efluente têxtil possui as seguintes características:

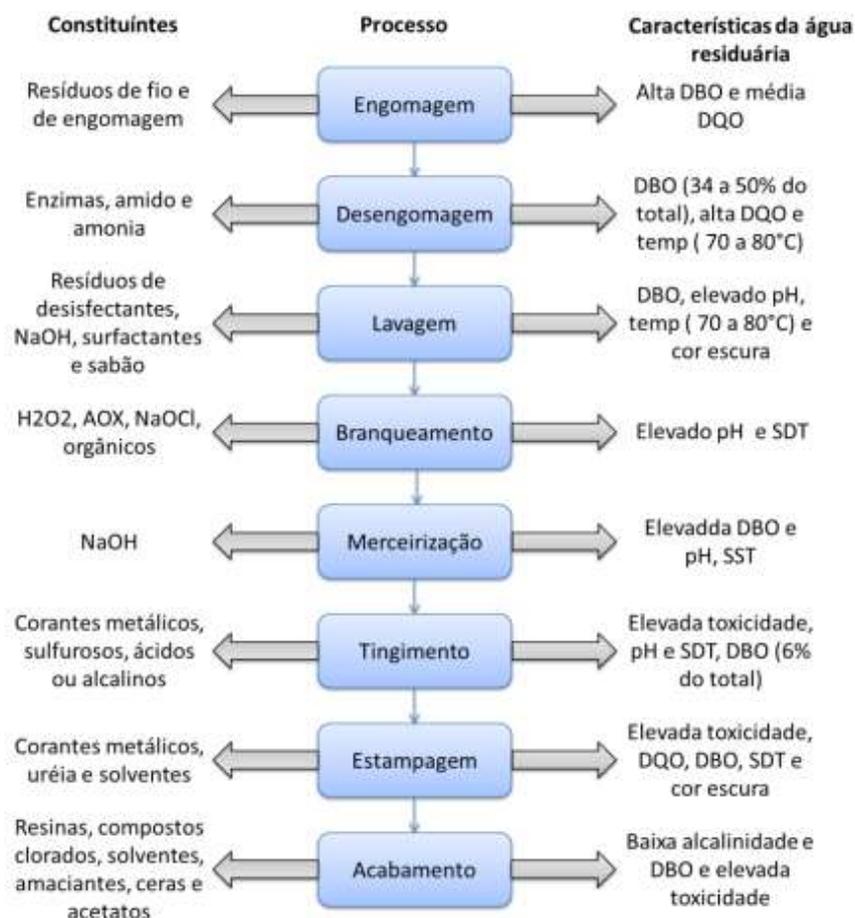
- Intensa coloração, pois existe um elevado volume de corante não fixado na fibra;
- Elevada temperatura devido as etapas do processo produtivo;
- Concentração de matéria orgânica, quantidade próxima a de esgoto doméstico, consequentemente possui uma elevada DQO, cerca de 1700 mg O₂/L, o triplo de águas residuais comuns;
- Altas concentração de organohalogenados adsorvíveis, como metais pesados, enxofre e sulfitos.

A matéria orgânica é o principal poluente de corpos d'água, pois é usada como alimento por diversos microrganismos. Como consequência, ocorre o consumo de oxigênio dissolvido do corpo hídrico, além de que com a presença de nitrogênio e fósforo a proliferação de plantas ocorre rapidamente, levando a uma série de alterações ambientais, econômicas e sociais como resultado da eutrofização dos ecossistemas, caracterizado pelo crescimento em excesso de algas e plantas aquáticas por conta da quantidade excessiva de nutrientes (MENEZES, 2019, p. 8).

3.10 Corante Índigo e os Impactos Ambientais

O efluente têxtil é complexo e variável, pois sua produção está relacionada com as técnicas e estágios de produção de cada indústria, a Figura 5 apresenta um fluxo padrão dos processos têxteis e as características do efluente gerado em cada processo.

Figura 5- Diagrama Representativo das Principais Etapas do Processo Têxtil e as Características dos Efluentes Gerados em Cada Processo



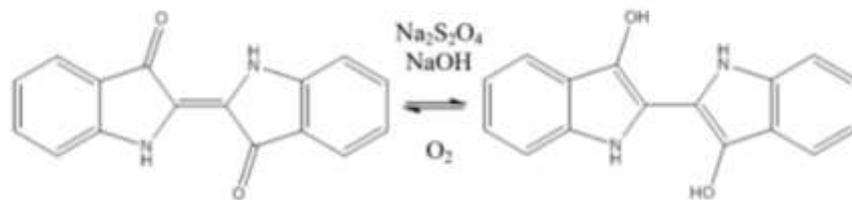
Fonte: MARQUES (2017, p. 26).

A classe de corante a qual pertence o índigo é a classe indigóide ou à cuba, a molécula do índigo possui dois grupos doadores de elétrons (NH) e dois grupos cetônicos receptores de elétrons (C=O) ligados a um anel benzênico, por isso a cor azul tão intensa, fazendo ser muito resistente ao processo de biodegradação e capacidade mutagênica (ZANONI; YAMANAKA; 2016, p. 24).

O índigo é um corante sintético com ponto de fusão em 390-392°C, enquadrado na categoria de poluentes emergentes, esses são definidos como substâncias químicas que não foram incluídas nos programas de monitoramento de qualidade ambiental, no entanto estão constantemente no ambiente por conta das atividades industriais. Sabe-se que cerca de 700.000 toneladas de corantes são produzidas por ano para uso nas indústrias têxteis, e essas são responsáveis pelo descarte de aproximadamente 10% dos corantes nos efluentes, desencadeando problemas ambientais (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2014, p. 3).

A coloração do índigo é azul e é um corante não solúvel em água, nem no éter ou em álcool, por esse motivo o tingimento com esse corante na indústria de denim ocorre por oxi-redução (Figura 6), em que o leucoíndigo (cor amarelo-esverdeado) é reduzido com ditionito de sódio em solução alcalina, tendo afinidade com a fibra de algodão e é oxidado a partir do oxigênio que existe no ambiente, assim é fixado na fibra, retornando a sua forma de índigo original e voltando com a coloração azul (RÊGO; FREITAS, 2014, p. 1).

Figura 6 - Reação de Oxi-Redução do Corante Índigo



Fonte: PASCHOAL (2005, p. 1).

O tingimento com o índigo é realizado a temperatura ambiente, pois o corante não faz uma ligação forte com a fibra de algodão, por conta de sua baixa solidez, e isso apesar de ser uma vantagem para tingimento do denim, pois pode-se ter aparência envelhecida e outros tons ao longo do tempo, é uma desvantagem para o meio ambiente, pois a cada lavagem uma grande quantidade de corante vai sendo liberada aos corpos hídricos (PAUL, 2015, p. 3).

3.11 Tratamento Usual do Efluente Têxtil

O efluente têxtil possui elevada DBO, DQO, cargas de sais, alta variação de sua composição, matéria orgânica, sólidos em suspensão e demais compostos que possam ser prejudiciais ao corpo receptor, dessa forma são essas condições que são analisadas em seu tratamento (VON SPERLING, 2007).

De acordo com DEZOTTI (2008), os principais parâmetros para caracterizar efluentes líquidos são:

- **Matéria orgânica (Demanda Química de Oxigênio - DQO):** a matéria orgânica presente em um efluente é diretamente relacionada com a sua capacidade poluente, pois define o consumo de oxigênio em uma estação de tratamento caso for lançada diretamente, sem tratamento adequado. A DQO é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica de uma amostra de efluente.
- **Sólidos Totais:** a quantidade excessiva de sólidos contribui negativamente para alteração dos parâmetros de cor, turbidez e microbiológicos. Indica a presença total de matéria orgânica no efluente, variando de 1000 a 1600 mg/l, com teor de sólidos de suspensão de 30 a 50 mg/l.
- **Temperatura:** segundo a legislação a temperatura máxima para lançar o efluente tratado em corpo d'água é de 40°C. O controle de temperatura é grande importância para evitar o crescimento de bactérias.
- **pH:** o pH de efluentes têxteis variam de 10 a 12,5, fortemente alcalino. A faixa ideal de pH é perto da neutralidade, em torno de 7. O pH influencia na precipitação de elementos químicos tóxicos e exerce efeitos negativos sobre a solubilidade de nutrientes.
- **Metais pesados:** esses podem ser provenientes da própria molécula do corante, mas também pode ser proveniente de outros materiais usados no processo.
- **Cor:** esse é o maior problema enfrentado pelas indústrias têxteis em geral, e os tratamentos convencionais não são capazes de remover uma porcentagem adequada para serem lançados aos corpos hídricos.

O tratamento de efluentes são divididos em: preliminares, primários, secundários, terciários ou avançados. O preliminar (físico) é a remoção de sólidos grosseiros, óleos e graxas. O primário (físico) é a remoção de sólidos em suspensão sedimentáveis e flutuantes, uma parte desses é a matéria orgânica em suspensão. O secundário (biológico) é a remoção da

matéria orgânica dissolvida e em suspensão, nessa etapa ocorrem reações bioquímicas, realizadas por microorganismos. Já o terciário envolve operações unitárias com um objetivo específico (SILVA, 2007, p. 30).

A Figura 7 apresenta um fluxograma dos métodos de tratamento de efluentes utilizados atualmente.

Figura 7 - Fluxograma dos Métodos de Tratamento de Efluentes



Fonte: Adaptado de FREIRE *et al.*, (2000, p. 505).

Os tratamentos de efluentes na indústria têxtil que são amplamente usados são os processos preliminares, primários e no máximo os secundários, tratamentos avançados não são usados. Embora os tratamento físico-químico apresente maiores custos, é a opção mais indicada para as indústrias têxteis, pois geram muito resíduos tóxicos. Nesse tipo de tratamento as substâncias são removidas de acordo com as características químicas do efluente (SILVA, 2007, p. 58).

Técnicas de tratamento efetivas para setor têxtil vêm sendo estudadas, principalmente na redução de cor do meio aquoso de forma efetiva, uma forma é a adsorção, que possui uma alta eficiência de remoção do corante, removendo toda a molécula contaminante. É uma técnica que não necessita de grande área física, possui baixo custo de aplicação e relativamente rápida e há a possibilidade de recuperação do adsorvente (ALMEIDA; DILARRI; CORSO; 2014, p. 6).

A caracterização de efluentes têxteis dos processos mais comuns se encontram na Tabela 1.

Tabela 1 - Caracterização de efluentes de cada processo têxtil

Parâmetros	Lavagem	Branqueamento	Mercerização	Tingimento	Composto
pH	9,0-14,0	8,5-11,0	8,0-10,0	1,5-10,0	1,9-13,0
SDT	12000 – 30000	2500 – 11000	2000 – 2600	1500 – 4000	2900 - 10000
SST	1000 - 2000	200 – 400	600 - 1900	50 – 350	100 – 700
Cor	-	-	Colorido	Muito colorido	Extremamente colorido
DBO	2500 - 3500	100 – 500	50 - 20	100 – 400	50 – 550
DQO	10000 – 20000	1200 - 1600	250 – 400	400 – 1400	250 – 8000
Cloretos	-	-	350 – 700	-	100 – 500
Sulfatos	-	-	100 - 350	-	50 – 300

Fonte: DASGUPT *et al.* (2015, p. 59)

3.12 Tratamento de Efluentes Têxteis via Adsorção

Os processos biológicos, técnicas de decantação e flotação de efluentes industriais têxteis não apresentam elevada eficiência sozinhos, diante disso uma alternativa para um tratamento mais eficiente desses efluentes é via adsorção, pois produz efluentes tratados de elevada qualidade (SUBRAMANI; THINAKARAN, 2017, p. 3).

O efluente têxtil possui corantes de elevado peso molecular e baixa biodegradabilidade, e sua remoção de cor por ozonização, oxidação por peróxido de hidrogênio ou UV e técnicas eletroquímicas não são eficientes pois os corantes possuem uma estrutura aromática molecular complexa que resiste a degradação (FERSI; GZARA E DHABI, 2005, p. 402)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese e Caracterização das amostras cerâmicas

As amostras cerâmicas de óxido de zinco pura e dopadas com diferentes porcentagens de Cério e Neodímio foram nomeadas conforme a porcentagem de terra rara (1%, 3% e 5%) e de acordo com o seu método de síntese (MCO – co-precipitação, MHM – hidrotermal por micro-ondas, MPP – precursores poliméricos, conforme a Tabela 2.

Tabela 2 - Nomenclatura das amostras de ZnO puras e dopadas com Ce e Nd.

%	MCO	MHM	MPP
Puro	ZnPMCO	ZnPMHM	ZnPMPP
1	Zn1CeMCO	Zn1CeMHM	Zn1CeMPP
	Zn1NdMCO	Zn1NdMHM	Zn1NdMPP
3	Zn3NdMCO	Zn3CeMHM	Zn3CeMPP
	Zn3NdMCO	Zn3NdMHM	Zn3NdMPP
5	Zn5CeMCO	Zn5CeMHM	Zn5CeMPP
	Zn5NdMCO	Zn5NdMHM	Zn5NdMPP

Fonte: Autora, 2020.

A Tabela 3 apresenta os reagentes utilizados para as diferentes sínteses: método de Co-precipitação, Hidrotermal Assistido por Micro-ondas e Precursores Poliméricos.

Tabela 3 - Reagentes químicos utilizados para as diferentes sínteses

Reagente	Fórmula Química	Fabricante
Nitrato de zinco hexahidratado (P.A.)	$Zn(NO_3)_2$	Sigma-Aldrich
Óxido de Cério	CeO_2	Sigma-Aldrich
Óxido de Neodímio	Nd_2O_3	MERCK
Etilenoglicol	$HOCH_2CH_2OH$	Synth
Ácido Cítrico Anidro	$C_6H_8O_7$	Synth
Hidróxido de Sódio	$NaOH$	MERCK

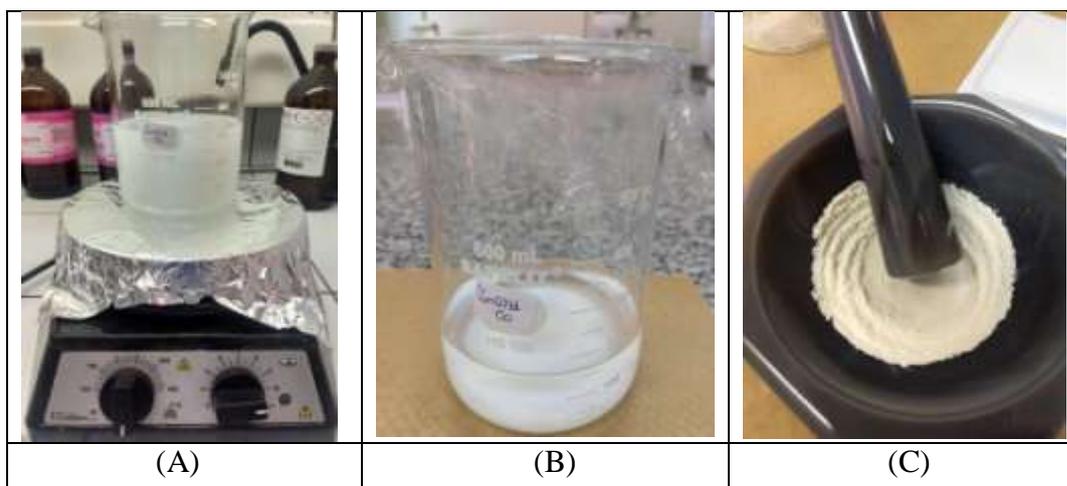
Fonte: Autora, 2020.

4.1.1 Método da Co-precipitação

No método de co-precipitação ocorre a formação de espécies de baixa solubilidade em situações de supersaturação a partir de reação química. A síntese se iniciou com a adição do $Zn(NO_3)_2$ em 300 mL de água deionizada, que ficou em agitação e em temperatura ambiente até dissolver totalmente o sólido. Então, adicionou-se uma quantidade estequiométrica dos óxidos de Ce e Nd, mantendo a proporção estequiométrica (1, 3 e 5% em mol), sendo que ambos foram dissolvidos anteriormente, o Ce em ácido cítrico e o Nd em ácido nítrico (e isso ocorreu para todos os métodos de síntese). Adicionou-se NaOH e deixou a solução

agitando durante 4 horas para a obtenção do precipitado (Figura 8 (A)). Após, deixou-se decantar o pó (Figura 8 (B)), retirou-se o excesso de água e iniciou-se a centrifugação, que foi realizada 4 vezes e sempre realizando a lavagem dos pós com água destilada para a remoção dos íons presentes e pH próximo de 7. Então despejou-se a amostra em um béquer e deixou-se na estufa por 24 h e 60°C. Após a secagem a amostra foi desaglomerada e guardada (Figura 8 (C)).

Figura 8 - Etapas da Co-precipitação



Fonte: Autora, 2020.

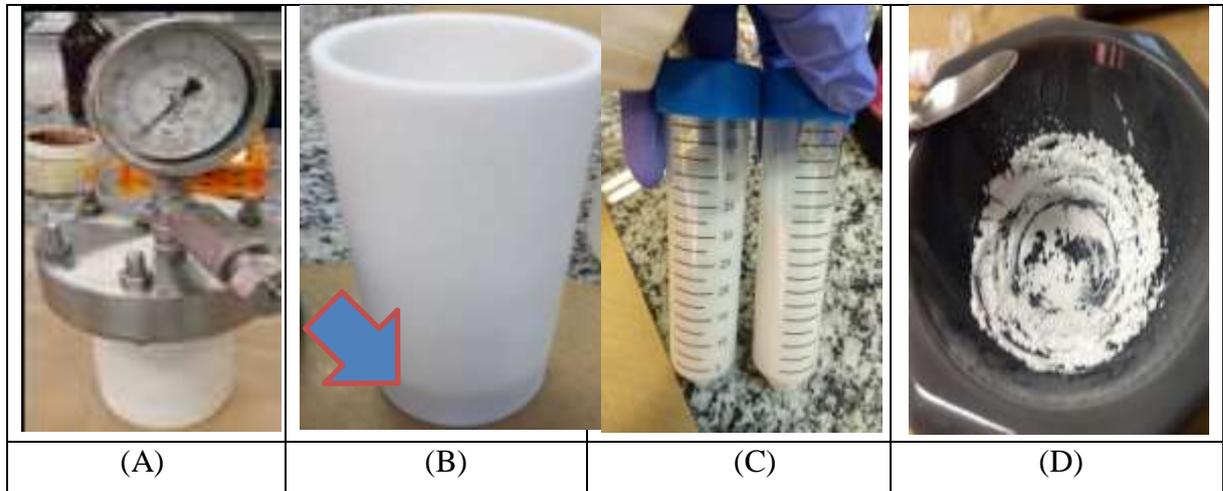
4.1.2 Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas

Este processo envolve a ação da radiação eletromagnética, proveniente do micro-ondas, que age diretamente sobre os dipolos permanentes da água (solvente), que oscilam e transferem energia em forma de calor para o soluto, tornando este processo mais eficiente.

A síntese se iniciou com a adição do $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ em 50 mL de água deionizada, que ficou em agitação e em temperatura ambiente até dissolver totalmente o sólido. Então, adicionou-se uma quantidade estequiométrica dos óxidos de Ce e Nd. Adicionou-se 10 mL de NaOH 5mol L^{-1} sob agitação vigorosa. Após, a solução foi transferida em uma autoclave de Teflon que foi selada em um sistema hidrotérmico de micro-ondas (Figura 9 (A)), aplicando 2,45GHz de radiação a uma potência máxima de 800W, taxa de aquecimento de 140°C por 10 min, a 140°C e arrefecido ao ar a temperatura ambiente. Após a reação hidrotérmica, os pós obtidos foram lavados e iniciou-se a centrifugação (Figura 10 (B)), que foi realizada 4 vezes e sempre realizando a lavagem dos pós com água destilada para a remoção dos íons presentes e pH próximo de 7 (Figura 9 (C)). Então despejou-se a amostra em um béquer e deixou-se na

estufa por 24 h e 60°C. Após a secagem a amostra foi desaglomerada e guardada (Figura 9 (D)).

Figura 9 - Etapas do Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas



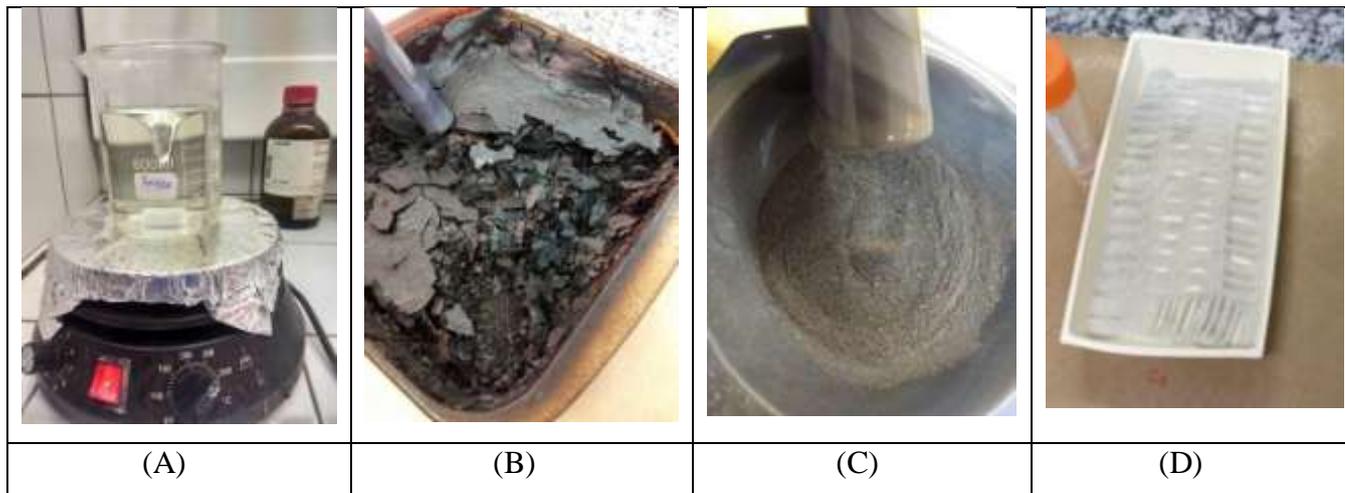
Fonte: Autora, 2020.

4.1.3 Método dos Precursores Poliméricos

Esse método é baseado na formação de uma resina polimérica transparente formada a partir da poliesterificação entre o complexo metal-quelato usando ácidos alfa-hidrocarboxílicos e um polihidroxiálcool, além de possuir uma elevada homogeneidade, devido a distribuição uniforme dos cátions, que são decompostos termicamente (*puff*).

Nesse método de síntese o $Zn(NO_3)_2$ e o $C_6H_8O_7$ foram utilizados na proporção molar de 3: 1, e o $HOCH_2CH_2OH$ foi adicionado na proporção de massa de 40:60. Para sintetizar as nanopartículas, o $C_6H_8O_7$ foi adicionado em 300 mL de água deionizada. Então, adicionou-se uma quantidade estequiométrica dos óxidos de Ce e Nd. A temperatura da placa quente foi ajustada e adicionou-se $HOCH_2CH_2OH$. A solução foi agitada e aquecida por 30 min a aproximadamente 120°C (Figura 10 (A)). Foi então transferida para um refratário e tratado termicamente a temperatura de 300°C por 120 min, com taxa de aquecimento de 10°C/min (Figura 10 (B)) para obtenção de *puff* (polímero pirolisado). Em seguida, foi desaglomerado (Figura 10 (C)) em tratado termicamente a 500°C por 120 min, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Após, a amostra foi desaglomerada e guardada (Figura 10 (D)).

Figura 10 - Etapas do Método de Precursores Poliméricos



Fonte: Autora, 2020.

4.2 Coleta do Efluente Têxtil

O efluente têxtil foi coletado em uma indústria têxtil de **denim** na região de São Carlos - SP. Nessa indústria o processo de produção têxtil se inicia com a fiação do algodão, em que são combinados em títulos (espessura do fio) em roletes maiores para serem tingidos.

No processo de urdição os fios em roletes vão ser tingidos no processo de tingimento, em que a manta de fios passa em caixas sequenciadas de tingimento, e os fios de algodão passam a serem chamados de urdume. O efluente é proveniente diretamente do setor tingimento da indústria, a Figura 11 mostra o efluente sendo coletado na caixa de filtragem. Ao total foram coletados 10 L de efluente bruto.

Do processo de tingimento o urdume segue para o processo de tecelagem, em que os fios de urdume irão se ligar aos fios de trama nos teares formando os tecidos, o tipo de trama usada, o número de batida dos teares, o tipo de ligamento e os números de pentes também geram diferentes artigos.

Figura 11 - Caixa de Coleta do Efluente Bruto



Fonte: A autora, 2021.

Após a coleta, o efluente foi peneirado no laboratório químico do IFSC na USP em uma peneira *mesh* 400, para retirada de fibras de algodão que estavam na superfície do efluente (Figura 12).

Figura 12 – Peneiramento do Excesso de Fibras do Efluente



Fonte: A autora, 2021.

Durante o processo de tratamento industrial, o efluente proveniente do tingimento chega à estação através de canais coletores (local onde foi coletado o material utilizado no presente trabalho) e é peneirado através de grades com diâmetros decrescentes, então vão para o tanque de equalização onde o pH é ajustado para entorno de 9,0 com adição de ácido ou base, para facilitar a decantação. Então segue para um reator tubular em que recebe o

coagulante (PAC) por meio das bombas dosadoras, o mesmo segue para o tanque de flotação, onde por meio de agitação ocorre a formação de flocos, na saída do floculador o efluente recebe um polímero catiônico com médio peso molecular e média densidade de carga, então segue para a unidade de flotação por ar dissolvido, nessa etapa bolhas de ar produzida na câmara de saturação são incorporadas aos flocos diminuindo sua densidade e promovendo a flotação. O efluente então passa por uma calha de Parshal onde a vazão é medida e segue para a rede coletora de esgoto da cidade, o lodo é encaminhado para o reservatório de recepção de lodo, passa por um filtro prensa e é armazenado em caçambas e encaminhado para o aterro sanitário.

4.3 Caracterização das amostras

4.3.1 Difractometria de Raios X (DRX)

O objetivo da realização da análise de DRX é que esta técnica tem como principal função a identificação de materiais cristalinos, possibilitando a obtenção de características essenciais do material, como: natureza química, parâmetros de rede, presença de defeitos na estrutura cristalina, e tamanho de cristalito (ALBERS et al., 2002, p. 1).

Segundo ROCHA (2019, p. 45), a Lei de Bragg (Equação 1) é a lei fundamental da cristalografia de raios X, e expressa as condições para que ocorra a difração, e elas dependem da diferença de caminho percorrido pelos raios X e pelo comprimento de onda incidente.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

Onde:

n: ordem de difração;

λ : comprimento de onda da radiação incidente;

d: índices de Miller;

θ : ângulo de incidência dos raios X.

A difração ocorre a partir da incidência de raios X sobre um material sólido, os elétrons do plano cristalográfico absorvem a energia associada a radiação emitida, após emitem fótons absorvidos, de modo que o ângulo da radiação incidida seja o mesmo ao qual

foi atingido pelo plano cristalográfico, dessa forma, a intensidade da difração depende da densidade de elétrons contidos no plano atingido (SENA, 2016, p. 26).

Nesse trabalho as amostras foram caracterizadas à temperatura ambiente, em um espectrofotômetro de raios X, marca Rigaku, modelo ULTIMA IV, utilizando radiação Cu K α , na faixa de $2\theta = 20$ a 80° , com passo de $0,02^\circ$ e velocidade de varredura de 2° .

4.3.2 Brunauer, Emmett, Teller (BET)

O objetivo da realização da análise de BET é obter a área superficial específica dos materiais, sendo que é de grande importância a sua obtenção em materiais adsorventes, pois determina a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos (SINHA, 2019, p. 3).

O método BET consiste em determinar a área superficial de um pó a partir da adsorção física, que é resultante das forças de Van der Waals, de um gás na superfície do material, calculando a quantidade de gás, geralmente o nitrogênio líquido, adsorvido correspondente a uma camada monomolecular na superfície. Este método também permite avaliar a porosidade do material (SANTANA *et al.*, 2012, p. 266).

Todas as amostras dos materiais adsorventes foram submetidas a análise de área superficial e volume de poros através da determinação da isoterma BET de nitrogênio a 77 K. Esta análise foi realizada em um equipamento modelo ASAP 2020 – MICROMERTICS. As áreas superficiais foram determinadas pelo modelo de Langmuir.

4.3.3 Espectroscopia no Ultravioleta – Visível

A região de comprimento de onda que compreende o UV-VIS se encontra entre 190 e 780 nm, sendo o ultravioleta (UV) entre 190 e 380 nm e o visível (VIS) entre 380 e 780 nm, ou seja, depende do intervalo de frequência da energia eletromagnética (AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2010).

Segundo Araújo (2019, p. 26), a técnica de UV-VIS tem uma vasta possibilidade de aplicações, como medição de picos de absorção, identificação de espécies orgânicas, inorgânicas e biológicas. Além de possuir vantagens como baixo custo, rapidez, confiabilidade nos resultados e simplicidade de utilização. A técnica pode ser utilizada em espécies que absorvem radiação (grupos cromóforos), assim ocorre a transição de um estado de menor energia para um estado excitado, ou seja, as transições eletrônicas.

O fundamento da espectroscopia é a Lei de Lambert-Beer, em que a intensidade da luz emitida na saída da amostra é diminuída exponencialmente quando a espessura da cubeta é aumentada linearmente. Logo, se baseia na medição da transmitância e da absorbância de uma amostra (SILVA, 2017, p. 103).

As amostras foram submetidas à caracterização UV-VIS em um espectrofotômetro Shimadzu – UV – 1601 PC, cujos espectros foram medidos na faixa de 220 a 800 nm.

4.3.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é vantajosa por não ser uma técnica invasiva e nem destrutiva, por obtenção rápida dos resultados e de fácil interpretação. O objetivo da utilização dessa técnica é identificar os compostos através dos picos gerados nos espectros, sendo que esses são gerados a partir da diferença do comprimento de onda entre a luz emitida e espalhada (BEZERRA; PACHECO; SILVEIRA, 2019, p. 80).

É uma técnica de caracterização largamente utilizada, em que a partir dela podem ser identificados os tipos de ligações, informações sobre o grau de desordem da rede cristalina, a composição molecular e interações moleculares da amostra (SANTOS *et. al.*, 2019b, p. 490).

As amostras foram analisadas em temperatura ambiente, as medidas de espalhamento Raman foram realizadas utilizando o espectrômetro micro-Raman Renishaw RM 2000. O laser de excitação utilizado foi o argônio (verde), com um comprimento de onda de 514 nm. Foi realizado no Laboratório de Espectroscopia na USP – São Carlos.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)

As características morfológicas das amostras são obtidas a partir da análise de microscópica em um microscópio eletrônico de varredura, em que um feixe de elétrons de alta energia bombardeia a amostra interagindo com a mesma (DEDAVID, 2007).

A microscopia eletrônica de varredura é a técnica de caracterização mais versátil disponível atualmente. As aplicações da análise de MEV-FEG, além do estudo morfologia do material, são: estudos de fratura, análise de texturas, quantificação de fases e identificação da composição química das fases presentes em uma amostra (GOLDSTEIN *et al.*, 1992).

A caracterização microestrutural dos pós foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (FEG-SEM Supra 35, Zeiss), operando a 3kV, no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica da UFSCar – São Carlos.

4.3.6 Medida de Potencial Zeta

O potencial Zeta é uma medida da magnitude da repulsão ou da atração das cargas entre as partículas, sendo um parâmetro que afeta diretamente a estabilidade. Portanto, Potencial Zeta é o nome da diferença de tensão elétrica entre a superfície de cada colóide e sua suspensão líquida. O potencial Zeta é uma maneira efetiva de controlar o comportamento do colóide, pois indica a mudança de potencial na superfície (SERINÃ, 2019, p. 53).

Tanto o efluente quanto as nanopartículas tiveram seu Zeta medidos em um equipamento da marca Malvern, modelo Zetasizer Nano ZS, na no Laboratório de Nanomateriais da Embrapa Instrumentação – São Carlos. Antes da medida de Zeta o efluente foi centrifugado por 10 min a 300 RPM, e as nanopartículas foram colocadas em um ultrassom por 2 min e 30%.

4.3.7 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

A técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz é utilizada para avaliar as dimensões das partículas em suspensão. Quando um feixe de luz (laser) é irradiado em uma partícula ocorre o espalhamento de luz em todas as direções. O DLS analisa as flutuações de intensidade da luz espalhada em um determinado ângulo, fornecendo informações sobre o movimento da partícula (NOMURA *et al.*, 2014, p. 1).

Tanto o efluente quanto as amostras produzidas tiveram sua distribuição de partículas medidos em um equipamento da marca Malvern, modelo Zetasizer Nano ZS, com ângulo de 173°, no Laboratório de Nanomateriais da Embrapa Instrumentação – São Carlos - SP. Antes da medida de DLS o efluente foi centrifugado por 10 min a 300 RPM, e as amostras foram colocadas em um ultrassom de ponteira por 2 min e 30%.

4.3.8 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia vibracional no infravermelho é definida como um método analítico em que a medida de absorção de luz no infravermelho ocorre devido a alterações no momento dipolar durante a vibração molecular. Os espectros no infravermelho são característicos das frequências de vibração das moléculas, dessa forma, essa técnica permite obter informações a nível molecular, permitindo a investigação de grupos funcionais, tipos de ligação e conformações moleculares (TALARI *et al.*, 2017, p. 457).

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica não destrutiva, de rápida identificação e caracterização de estruturas químicas, para isso é combinado um interferômetro com a transformada de Fourier para que haja um espectro, que é a representação gráfica da transmitância em relação a frequência em número de onda, que é onde ocorre a absorção, sendo que cada ligação química possui uma frequência vibracional específica que corresponde a um nível de energia (TUCUREANU; MATEI; AVRAM, 2016, p. 506).

Nesse trabalho foram analisados no FTIR tanto o efluente (líquido) quanto as amostras cerâmicas. O equipamento utilizado para a análise foi o Bruker Vertex FT com o módulo ATR acoplado, região de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 2 cm^{-1} . Foi realizado no Laboratório da Embrapa Instrumentação – São Carlos - SP.

4.4 Ensaios de Adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados no Laboratório de Síntese Química no Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

O ensaio de adsorção foi realizado em batelada, e consistiu na adição de $0,20 \pm 0,5\text{g}$ de adsorvente em contato com 200mL de adsorvato, o efluente têxtil (Figura 13 (A)). Os frascos foram deixados em agitação constante por um período de 24 h (Figura 13 B)). Para armazenamento das NPs, o adsorvato passou por uma centrífuga a 4000 RPM por 3 min (Figura 13 (C)). Essas NPs foram armazenadas em béqueres e levadas para estufa, com o intuito de serem reutilizadas (Figura 13 (D)). Foi determinada a concentração do efluente têxtil bruto via espectrofotometria em um aparelho de espectrofotômetro de UV-VIS no modo de absorção, após o mesmo ser centrifugado por 3 minutos a 14,2 RPM. Da mesma forma ocorreu para as amostras adsorvidas, a concentração do corante índigo após adsorção foi determinada por meio de espectrofotometria (Figura 13 (E e F)). O mesmo processo se repetiu por três vezes, com o objetivo de avaliar a eficiência adsortiva das NPs.

O cálculo usado para encontrar a eficiência de adsorção das NPs é demonstrado abaixo na Equação 2:

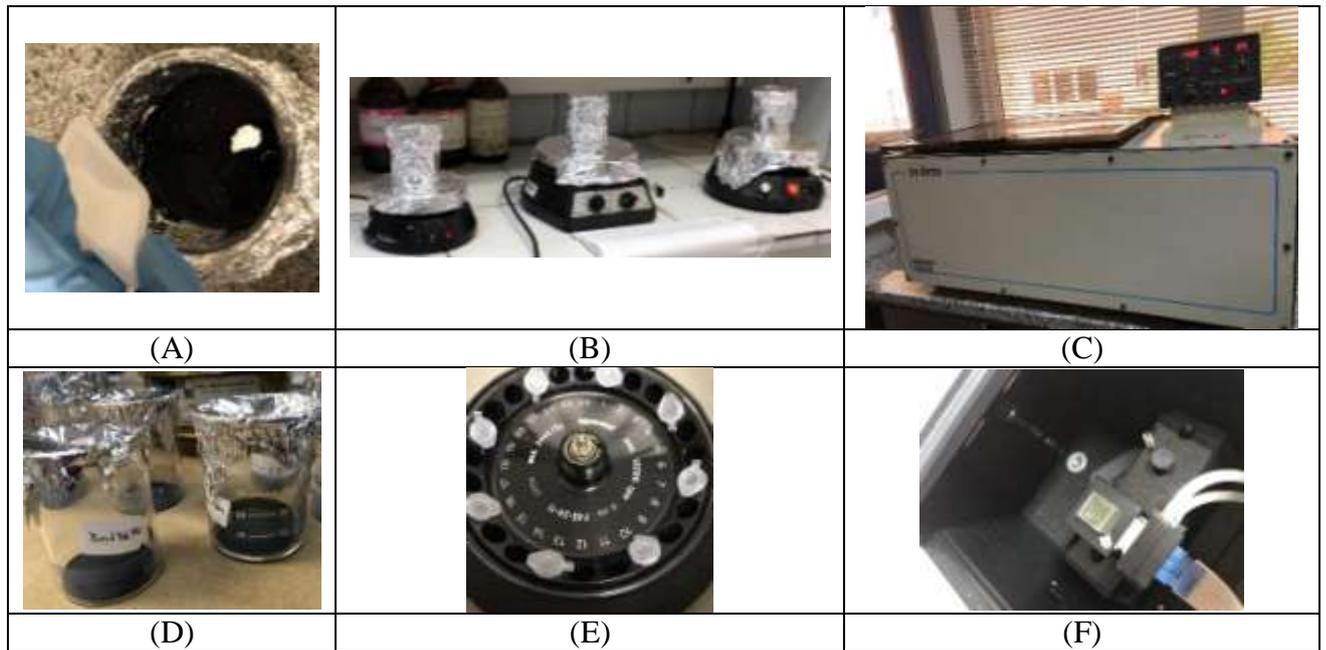
$$\% \text{Adsorvida} = 100 - \frac{C}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Em que:

C = absorbância final pós tratamento

C_0 = absorbância do efluente bruto

Figura 13 - Processo de Adsorção do Índigo



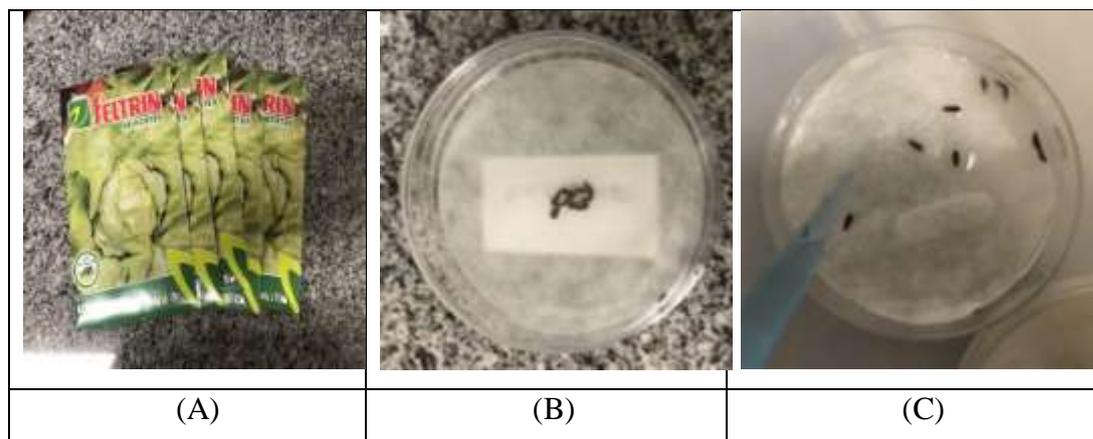
Fonte: A autora, 2021.

4.5 Análise de Ecotoxicidade

A análise de ecotoxicidade tem por objetivo averiguar a toxicidade aguda do efluente pré e pós tratamento em um organismo vivo, é considerado uma ferramenta para as análises de impactos ambientais causados por diversas substâncias químicas. Essa análise foi realizada de acordo com a norma ASTM E 1963-02 (2003) e adaptada por Andrade (2010, p. 696), em que foram utilizadas sementes de alface da variedade Alface Repolhuda de Todo Año, nome científico *Lactuca sativa*. Essas sementes foram expostas ao efluente bruto e também pós tratamento com todos os nanocatalisadores de ZnO, conforme a Figura 14, usando como meio de suporte placas de Petri plásticas e papel filtro de diâmetro apropriado, onde as sementes foram espalhadas espaçadamente.

Para cada teste foram utilizadas 10 sementes de alface, que foram adicionadas sobre o papel filtro na placa de Petri e 5 mL do efluente, todos os testes foram realizados em triplicata. Como controle negativo foi usada a água destilada.

Figura 14 - Análise de Toxicidade



Fonte: A autora, 2021.

Os resultados desse experimento foram obtidos na forma de:

- Crescimento Médio das Raízes dado em cm;
- Índice Relativo de Crescimento (ICR);
- Índice de Germinação (IG).

Sendo que o grau de toxicidade da amostra é avaliado pelo IG, que é obtido pela relação entre o comprimento médio das sementes.

Segundo a ASTM (2003), para um índice de germinação ser considerado como ótimo, deve possuir valores acima de 55%.

Abaixo temos as equações do Índice de Crescimento da Radícula (ICR) dado pela Equação 3 e também o Índice de Germinação (IG), dado pela Equação 4 (OLIVEIRA, 2013).

$$ICR = \frac{CRA}{CRC} \quad \text{Eq. 3}$$

$$IG = ICR \times \frac{SGA}{SGC} \times 100 \quad \text{Eq. 4}$$

Onde:

ICR: índice de crescimento de radícula

CRA: média de crescimento das radículas na amostra

CRC: média de crescimento das radículas no controle

IG: índice de germinação

SGA: número de sementes germinadas na amostra

SGC: número de sementes germinadas no controle

4.6 Análises de DBO, DQO e pH do Efluente Pré e Pós tratamento

As análises de DBO e DQO foram realizadas tanto para o efluente bruto quanto para todas as amostras tratadas. Ambas as análises foram realizadas por empresa particular.

As análises de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e de Demanda Química de Oxigênio (DQO) foram realizadas no Laboratório Particular Centerlab Ambiental na cidade de Araraquara - SP. Ambas as análises seguiram o livro “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – SMEWW” (2017) e foram realizadas as análises tanto do efluente bruto quanto pós tratamento.

A análise de pH foi realizada no Laboratório de Bioquímica da USP 2 – São Carlos, no equipamento Qualxtron QX1500 (Figura 15), e foi realizada em triplicata.

Figura 15 - Análise de pH



Fonte: A autora, 2021.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações das amostras

Na Figura 16 estão compilados os resultados de DRX, RAMAN, FTIR, MEV, *band gap*, potencial zeta, área superficial e tamanho médio de partículas, para o sistema ZnO puro obtidos pelos diferentes métodos químicos.

Nas Figuras 17, 18, e 19 estão compilados os resultados de DRX, RAMAN, FTIR, MEV, *band gap*, potencial zeta, área superficial e tamanho médio de partícula, para o sistema de $Zn_{1-x}Ce_xO$ obtidos pelos métodos método de co-precipitação, método hidrotermal assistido por micro-ondas e método dos precursores poliméricos respectivamente.

Nas Figuras 20, 21 e 22 estão compilados os resultados de DRX, RAMAN, FTIR, MEV, *band gap*, potencial zeta, área superficial e tamanho médio de partículas, para o sistema de $Zn_{1-x}Nd_xO$ obtidos pelos métodos de co-precipitação, hidrotermal assistido por micro-ondas e dos precursores poliméricos respectivamente.

Para facilitar a discussão das Figuras 16 a 22, iremos abordar as técnicas separadamente, ilustrando as diferenças encontradas.

Figura 16 - ZnO Puro para os diferentes métodos

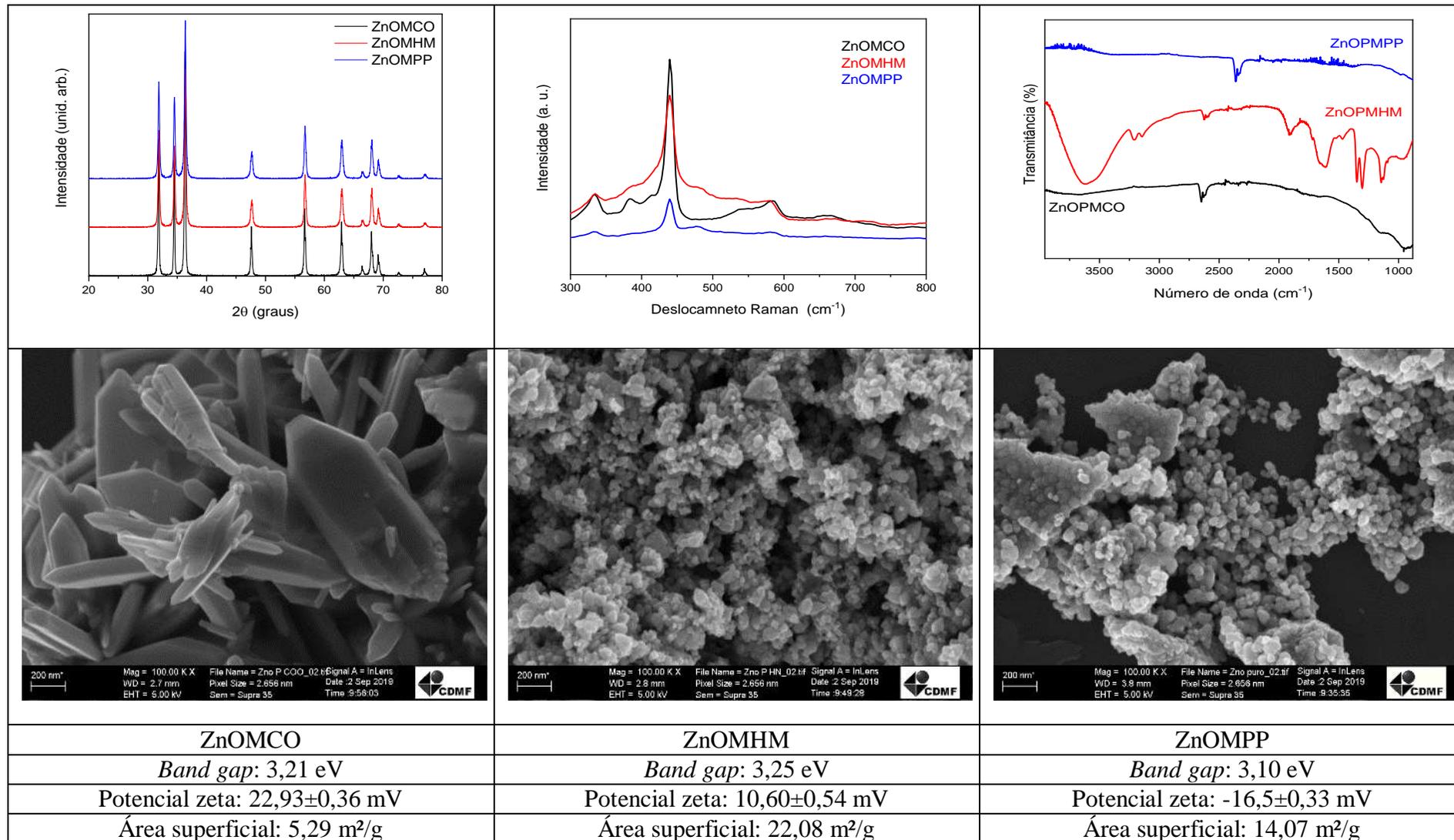


Tabela 17 - $Zn_{1-x}Ce_xO$ (1, 3 e 5% em mol) obtido pelo método de co-precipitação

Zn1CeMCO	Zn3CeMCO	Zn5CeMCO
<i>Band gap: 3,27 eV</i>	<i>Band gap: 3,24 eV</i>	<i>Band gap: 3,22 eV</i>
Potencial zeta: 20,00±1,13 mV	Potencial zeta: -19,17±0,29 mV	Potencial zeta: 20,33±1,58 mV
Área superficial: 23,89 m ² /g	Área superficial: 10,93 m ² /g	Área superficial: 23,35 m ² /g

Figura 18 – $Zn_{1-x}Ce_xO$ (1, 3 e 5% em mol) obtido pelo método de hidrotermal assistido por micro-ondas

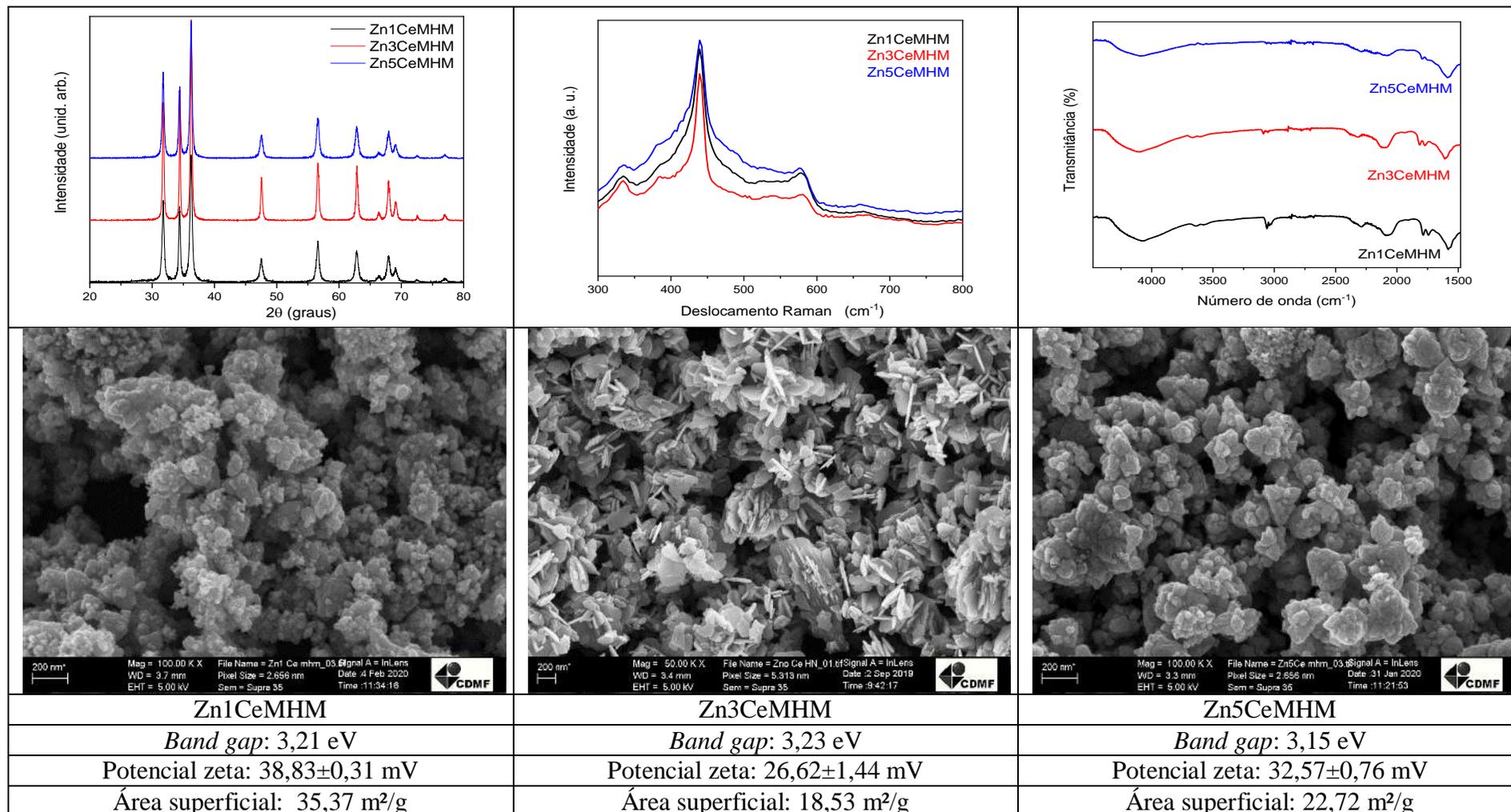


Figura 19 – $Zn_{1-x}Ce_xO$ (1, 3 e 5% em mol) obtido pelo método dos precursores poliméricos

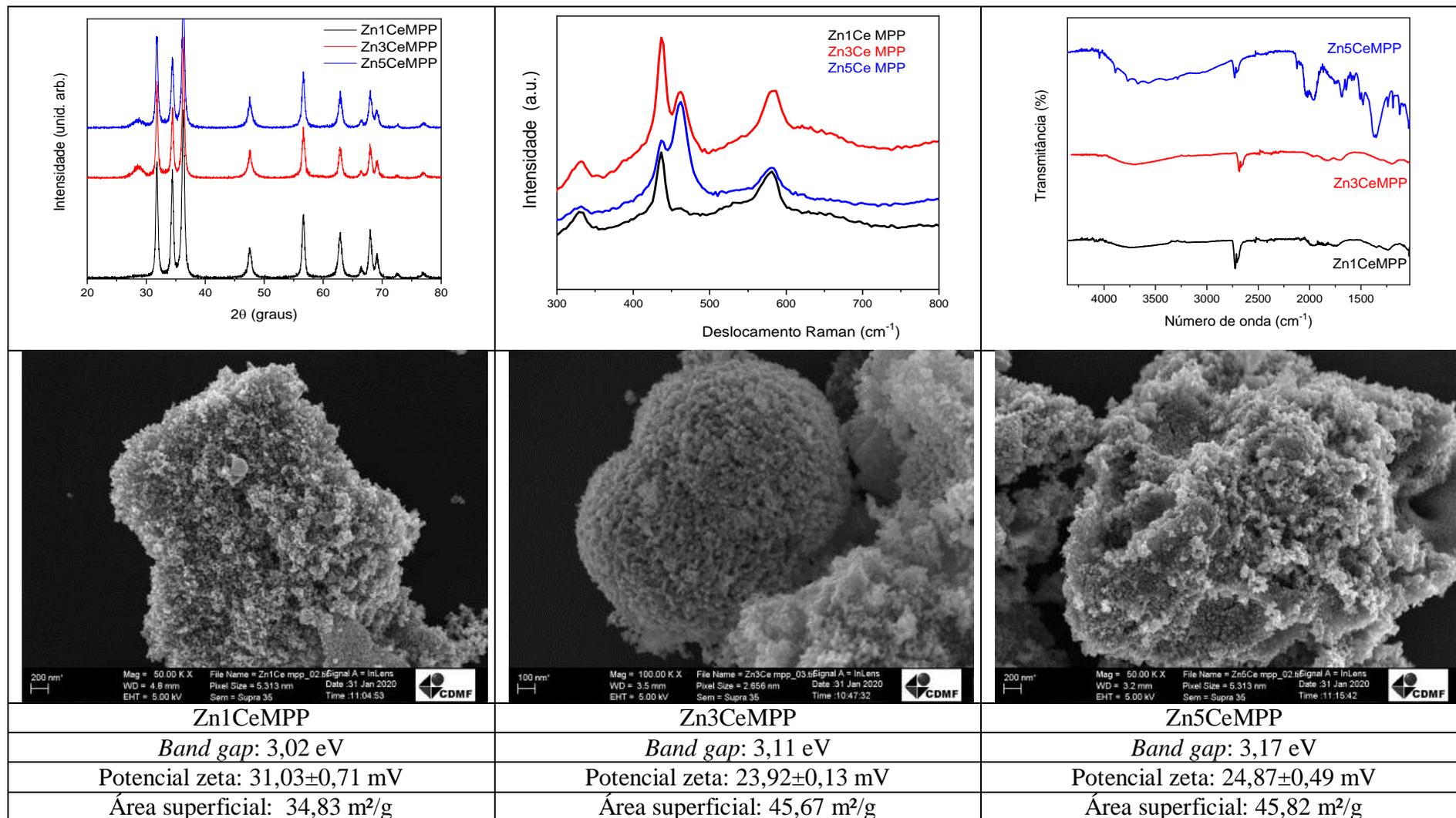


Figura 20 – $Zn_{1-x}Nd_xO$ (1, 3 e 5% em mol) obtido pelo método de co-precipitação

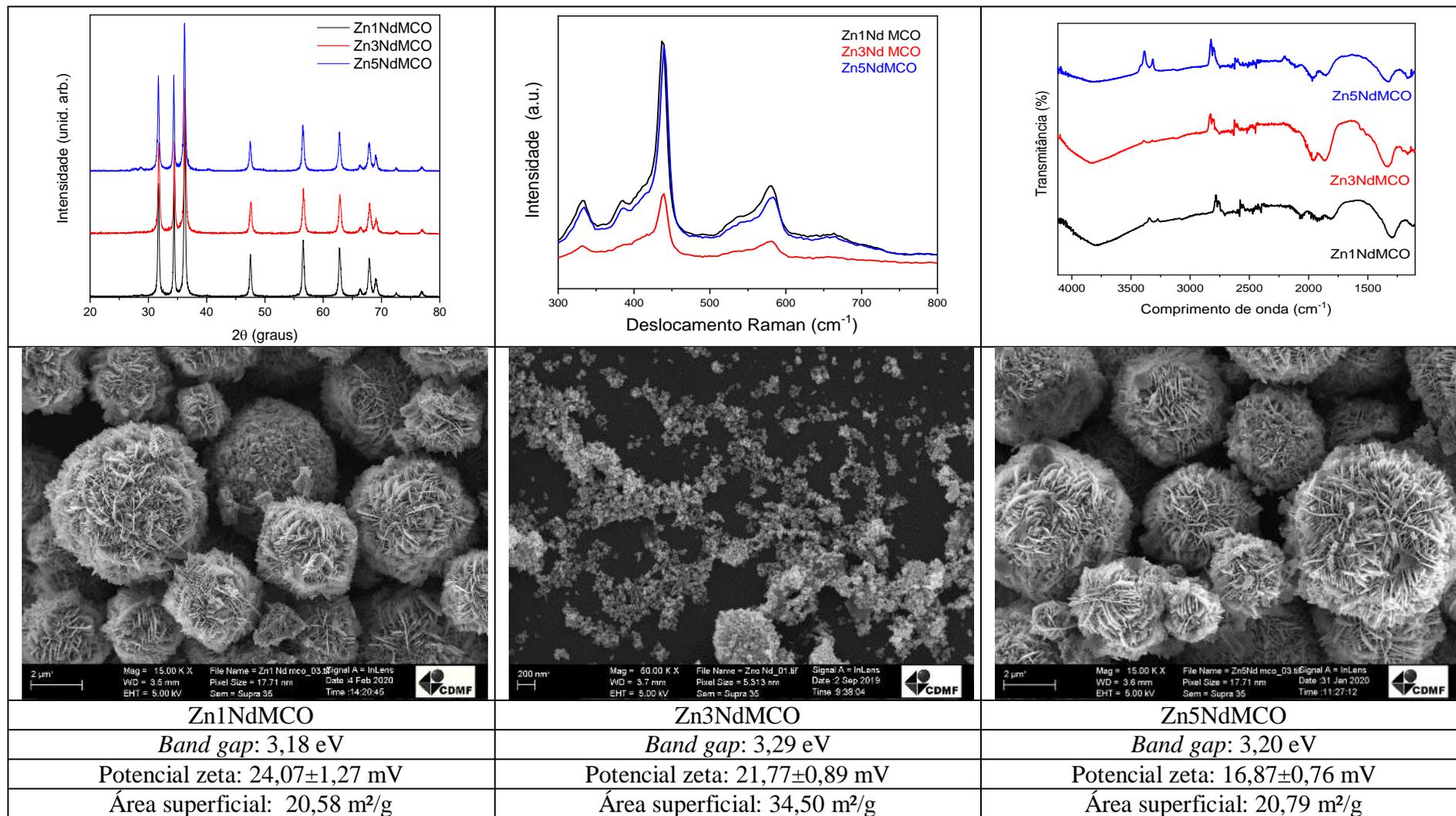


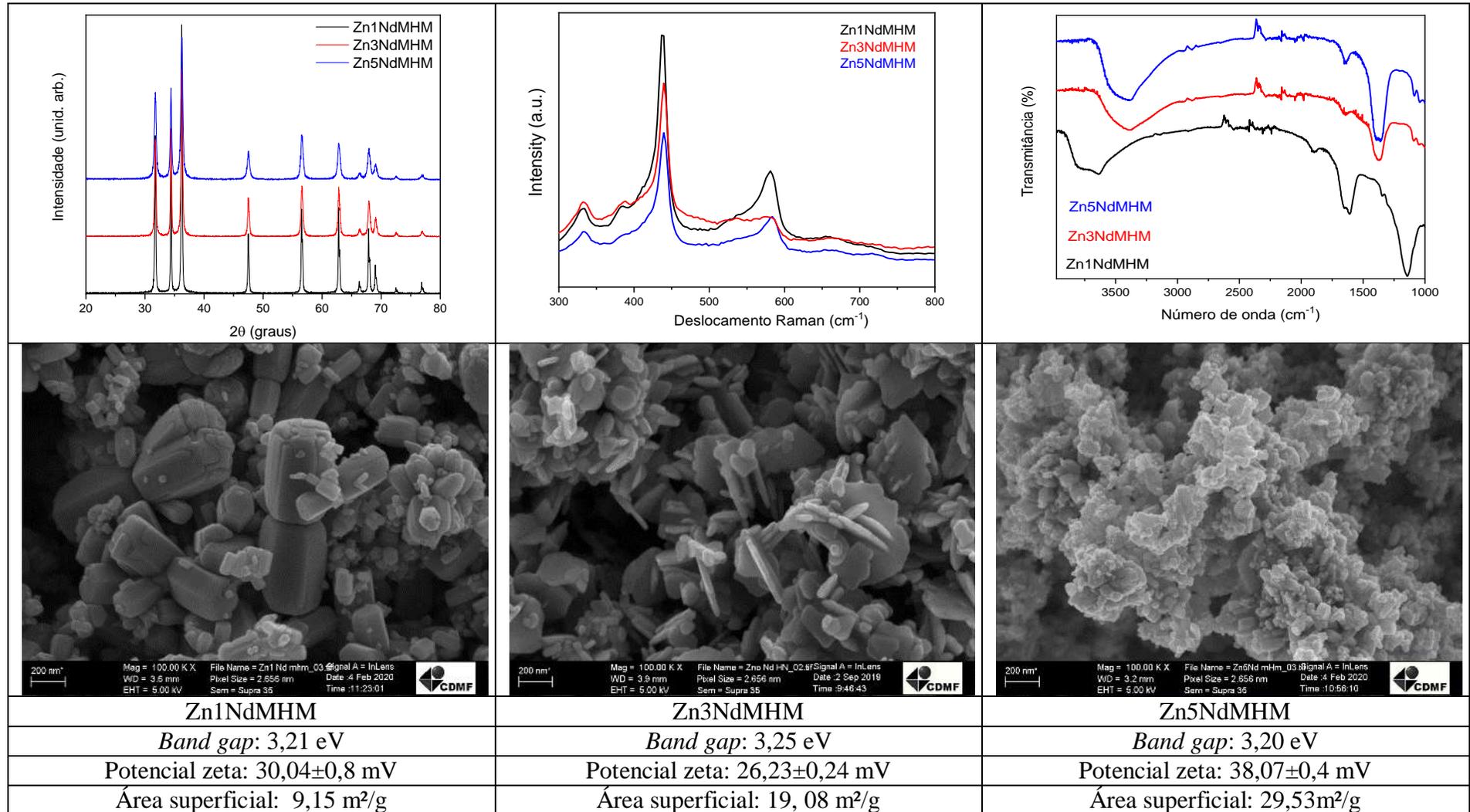
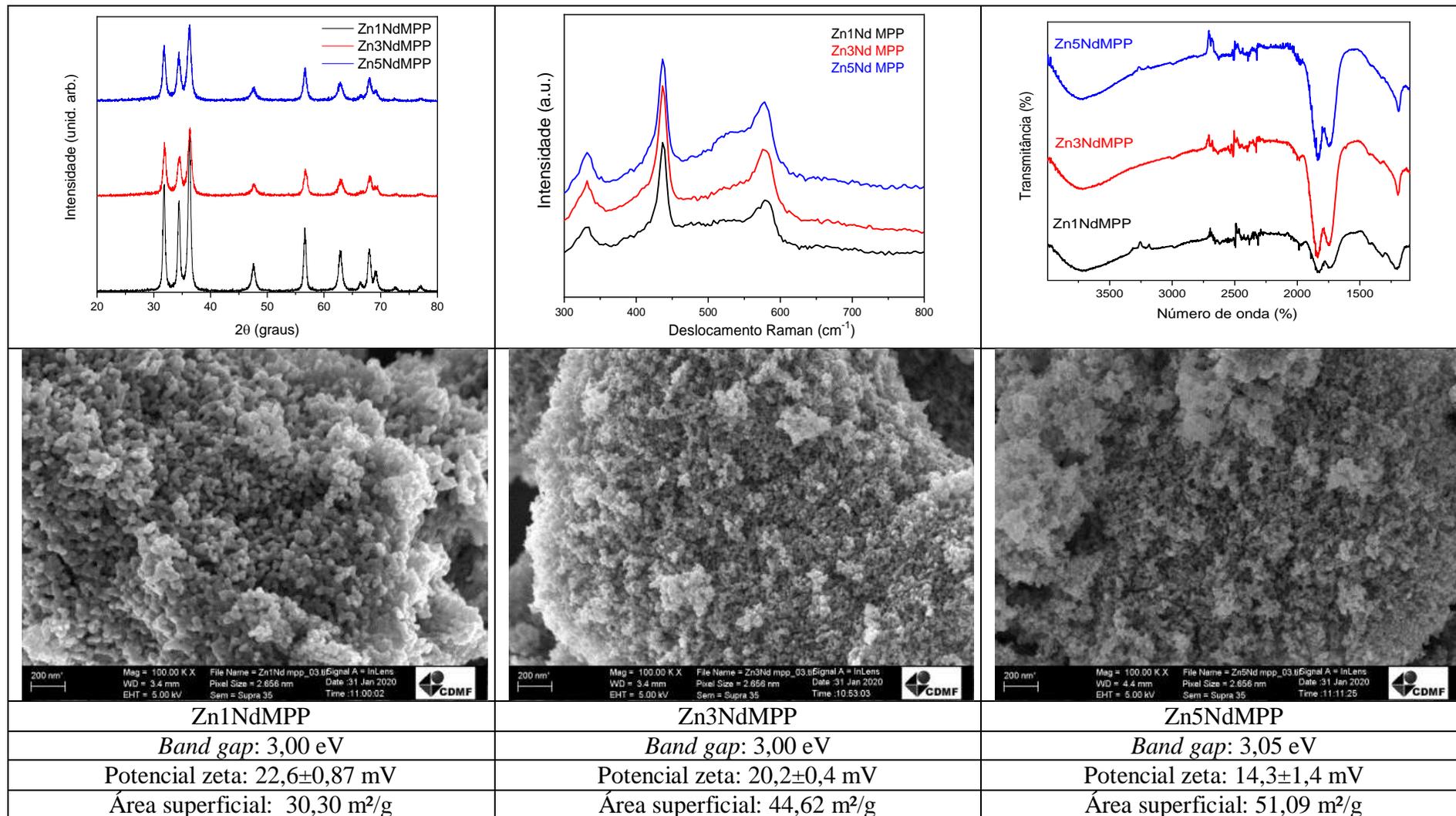
Figura 21 – Zn_{1-x}Nd_xO (1, 3 e 5% em mol) obtido pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas

Figura 22 – $Zn_{1-x}Nd_xO$ (1, 3 e 5% em mol) obtido pelo método dos precursores poliméricos



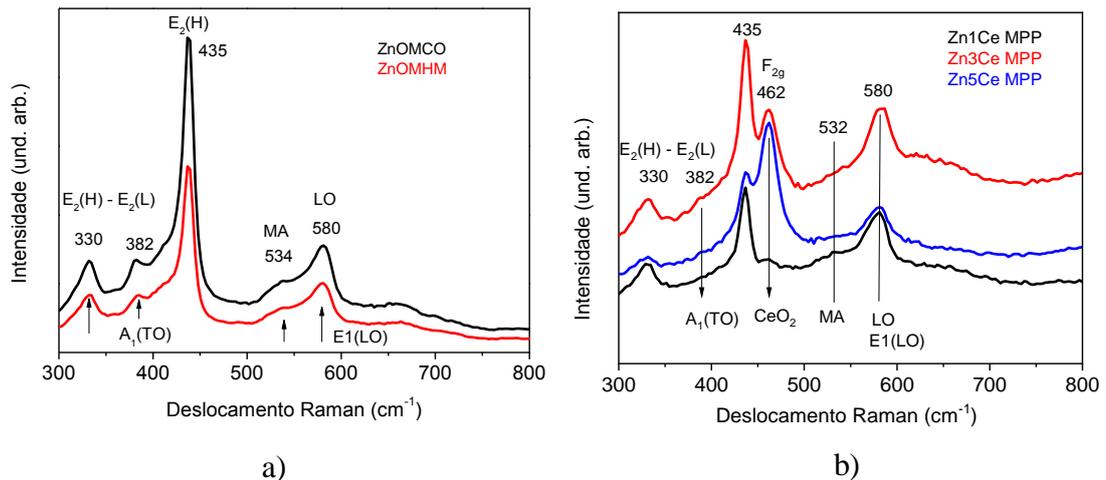
Os resultados de difração de raios X dos 21 sistemas estudados, apenas 2 não apresentaram fase única, (Zn_3CeMPP e Zn_5CeMPP , Figura 19), em que apresentaram além da fase ZnO picos relativos a fase CeO_2). Os demais difratogramas de raios X apresentaram a fase majoritária do ZnO, sendo que os picos de difração estão associados aos planos cristalinos da estrutura hexagonal (wurtzita) do ZnO. Nenhum traço de fases relacionadas à precipitação de fases secundárias de Ce ou Nd é observada dentro do limite de detecção do equipamento. Partindo desse princípio temos o primeiro indicativo que nossas amostras são homogêneas, ou seja, que os dopantes estão substituindo o zinco na estrutura cristalina do ZnO sem formar fases secundárias e/ou clusters de Ce ou Nd. As larguras de linhas dos picos de difração também revelam uma elevada qualidade cristalina para as amostras.

Nas Figuras 16 a 22 apresentam os espectros Raman obtidos para as amostras normalizados pela amplitude de modo $E_2(H)$. Na Figura 24, no ponto da zona de Brillouin, os fônons ópticos são representados por $A_1+2B_1+E_1+2E_2$. Os modos A_1 e E_1 (polares) os dois modos E_2 são ativos na espectroscopia Raman enquanto os modos B_1 são inativos (modos silenciosos). Esses modos são divididos em fônons ópticos transversais (TO) e ópticos longitudinais (LO). O modo E_2 (não polar) possui duas frequências, $E_2(H)$ e $E_2(L)$ que estão associados aos modos vibracionais da sub-rede de oxigênio e do zinco respectivamente. A Figura 24a apresenta os espectros obtidos para as amostras normalizados pela amplitude de modo $E_2(H)$. Foram identificados três modos principais de ZnO centrados em aproximadamente 330 , 382 e 435 cm^{-1} , estes três modos correspondem a $E_2H-E_2(L)$, $A_1(TO)$ e $E_2(H)$, respectivamente. A presença dos principais modos vibracionais do ZnO nas amostras confirma a estrutura hexagonal da wurtzita. Um resultado significativo é a completa ausência de picos relacionados à segregação de fases secundárias. No ZnO dopado em geral os modos $A_1(LO)$ e $E_1(LO)$, são muito pouco intensos devido a interferência destrutiva entre os potenciais de deformação e Frölich (CALLENDER *et al.*, 1973, p. 7). Entretanto a desordem cristalina induzida pela incorporação de dopantes, impurezas e defeitos podem resultar na amplificação desses modos devido à quebra das regras de seleção. Resultados semelhantes são observados em diferentes sistemas e são atribuídos a complexos envolvendo defeitos intrínsecos, tais como as vacâncias de oxigênio (VO) e zinco intersticial (Zni) (WANG, *et al.*, 2007 p. 2).

Nas Figuras 23 a e b apresentamos os resultados de Raman para as amostras: a) com as amostras que apresentaram solução sólida com a matriz de ZnO e b) as amostras (Zn_3CeMPP

e Zn5CeMPP) que não deram fase única, apresentando uma banda principal em 462 cm^{-1} , que é atribuída ao modo F_{2g} da estrutura do tipo fluorita de CeO₂ (LEE, 2017, p. 21)

Figura 23 - Espectros Raman representando todos os resultados obtidos: a) para as amostras que apresentaram solução homogênea com a matriz de ZnO e b) as amostras (Zn3CeMPP e Zn5CeMPP) que não deram fase única/heterogêneas



Fonte: A autora, 2021.

As morfologias obtidas para os diferentes sistemas, apresentadas nas Figuras 16 a 22, mostraram que o método de síntese (MC, MHM e MPP) apresentam grande diversidade nas formas podendo alterar de bastonetes, esferas, ouriços, placas planas, sendo o MPP o mais coerente quanto à forma, apresentando sempre uma morfologia esférica. Para o MCO o formato de ouriço foi predominante. Para o MHM não apresentou forma definida, tendo desde aglomerados grandes, como bastonetes e placas planas. Esta variedade de formas para o sistema de ZnO já foram reportadas na literatura: esferas (FARBUN; ROMANOVA; KIRILLOV, 2013, p. 416), *nanoplates* (JIA, et al., 2013, p. 3649 e REZAEI; YANGJEH, 2013, p. 592), *nanorods* (RAHMAN, et al., 2013, p. 501), *microrods* (MAJITHIA 201 et al., 3, p. 2500), nanoestruturas (OLIVEIRA, 2009, p. 63).

O *band gap* das amostras variou de 3,0 a 3,29 eV, que está de acordo com o reportado na literatura, as variações obtidas nos valores de *band gap* podem ser atribuídas as diferentes morfologias e dopagens obtidas em cada amostra. No trabalho realizado por SABBAGHAN et al. (2012, p. 137) foram obtidas nanopartículas de ZnO, com *band gap* que variaram de 2,91 a 3,17eV; ressaltando a influência da morfologia nas propriedades óticas dos materiais.

Os valores de potencial zeta das amostras (Figuras 16 a 22) variaram muito de acordo com os sistemas estudados: $-19,17 \pm 0,29$ a $38,83 \pm 0,31$ mV. Sendo que os únicos resultados negativos são dos nanoadsorventes ZnOPMPP e Zn₃CeMCO, o restante todos positivos. Este parâmetro é extremamente importante uma vez que modifica as características superficiais das amostras de repulsão ou de atração eletrostática, podendo ser o parâmetro dominante na adsorção do material. Além de que, um potencial zeta negativo indica o início de uma aglomeração das partículas.

As áreas superficiais variaram de 5,89 a 51,09 m²/g (Figuras 16 a 22) o que está bastante coerente com os tamanhos de partículas obtidas pelo MEV, que variaram de 200 nm a 21 nm. Estes resultados de área superficiais estão de acordo com a literatura 1,92 - 26,49 m²/g obtidos por SHINGANGE *et al.* (2017, p. 57); 2,49 – 21,55 m²/g obtidos por CAO *et al.* (2017, p. 3) e 6,7 – 34 m²/g obtidos por WANG *et al.* (2016, p. 12).

Nas Figuras 16 a 22 estão apresentados os espectros vibracionais na região do infravermelho compreendida entre 400cm⁻¹ - 4000cm⁻¹ para cada uma das amostras. Existe uma certa semelhança entre os espectros, as maiores diferenças estão entre ZnOPMHM com uma banda larga próxima a 3700 cm⁻¹ que é uma banda de estiramento assimétrico da água (MURADOR, 2012, p. 93), Zn₅CeMPP com ruídos e bandas de alongamento da ligação C-H, e Zn₁NdMHM com uma banda em 1750cm⁻¹ atribuída a ligações como CH, C=O, CH-OH, CH₂-OH, CH₂-O e uma próxima de 1200cm⁻¹ atribuída a ligação C-O (MURADOR, 2012, p. 94).

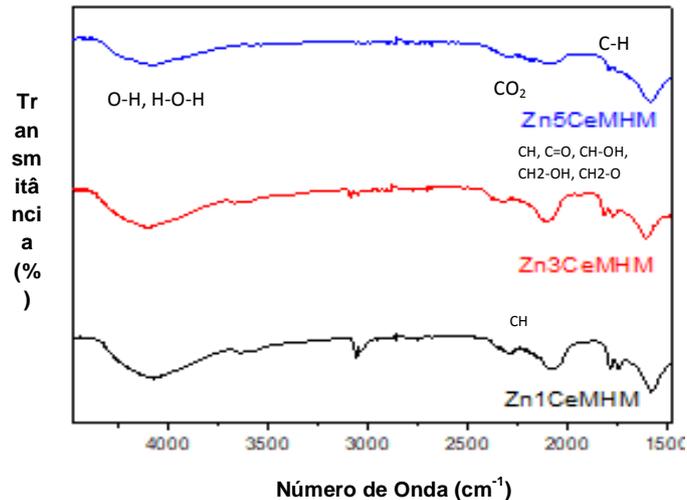
Na Tabela 4 estão as bandas de absorção obtidas na região do infravermelho para cada material, para melhor compreensão, assim como suas principais atribuições.

Tabela 4 - Bandas de absorção IV

Bandas de energia (cm ⁻¹)	Atribuição
3400 – 3600	O-H, H-O-H
2700 – 3000	C-H
2300 – 2600	CO ₂
1500 – 2000	CH, C=O, CH-OH, CH ₂ -OH, CH ₂ -O
1900	Alongamento da ligação C-H

Na Figura 24 apresenta-se os resultados da Espectroscopia na Região do Infravermelho para as amostras dopadas com Ce e sintetizadas via hidrotermal assistido por micro-ondas com suas respectivas bandas e atribuições.

Figura 24 - Espectro de Infravermelho para amostras de $Zn_{1-x}Ce_xO$ obtidas por hidrotermal assistido por micro-ondas



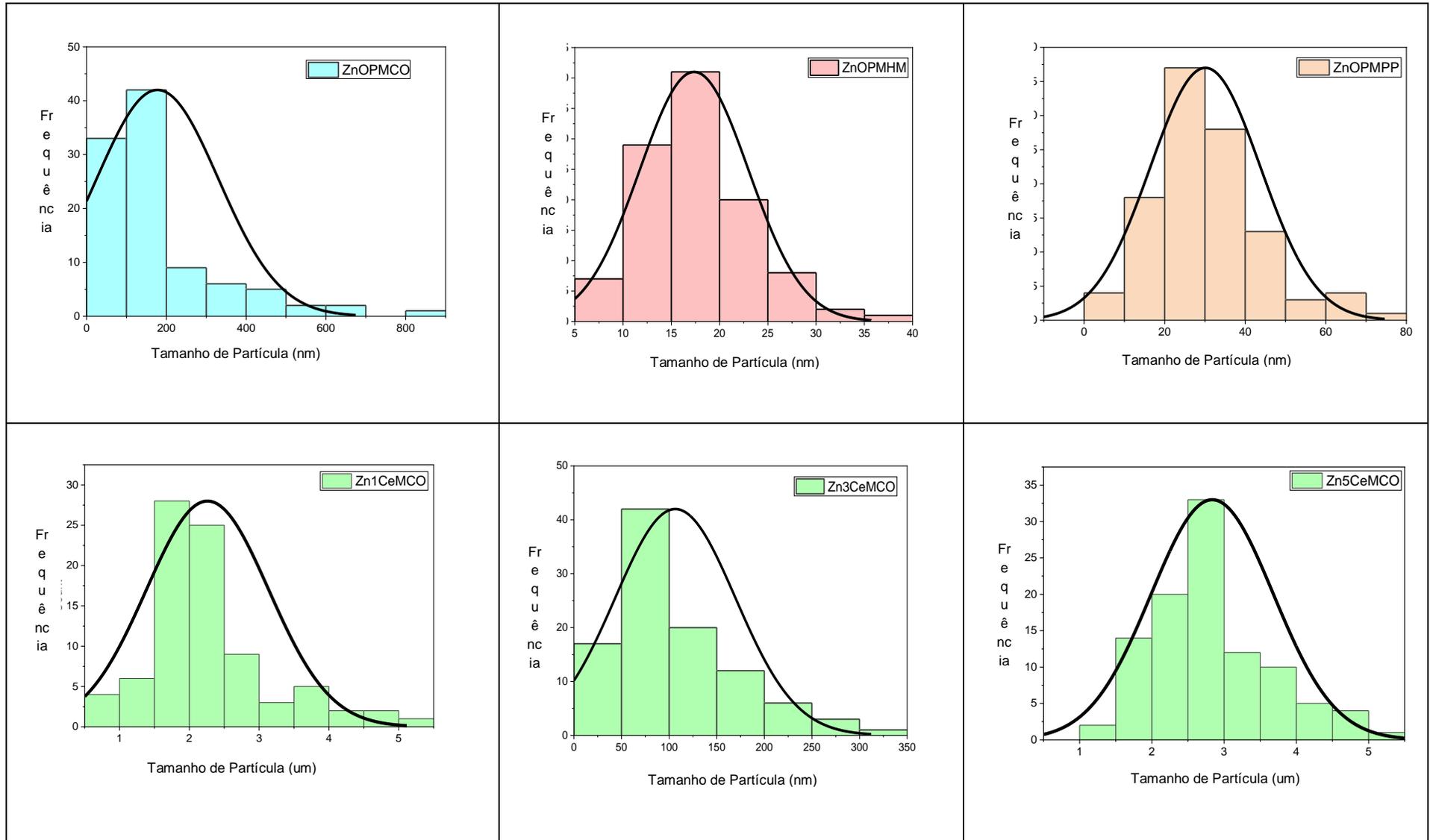
Fonte: A autora, 2021.

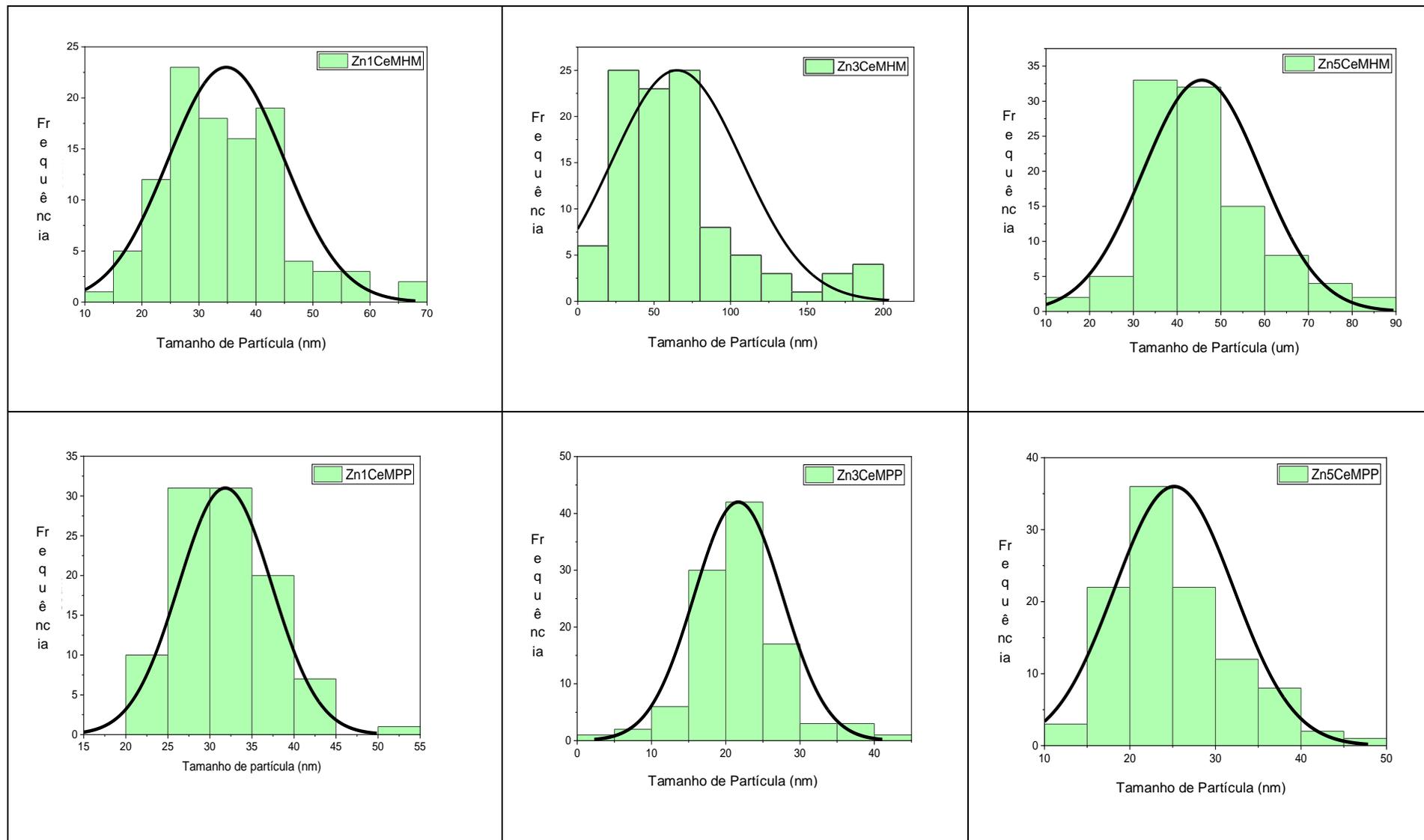
Para o cálculo do tamanho e distribuição de partículas foi utilizado o programa ImageJ, de domínio público desenvolvido pelo National Institute of Health, NIH, Estados Unidos. As imagens de MEV foram analisadas no software ImageJ e as partículas observadas em sua totalidade tiveram suas dimensões de diâmetro/comprimento medidas. Um total de no mínimo 100 partículas foi considerado para a elaboração de histogramas de distribuição de tamanho médio de partículas. Na Figura 25, foram obtidos os histogramas de distribuição de partículas.

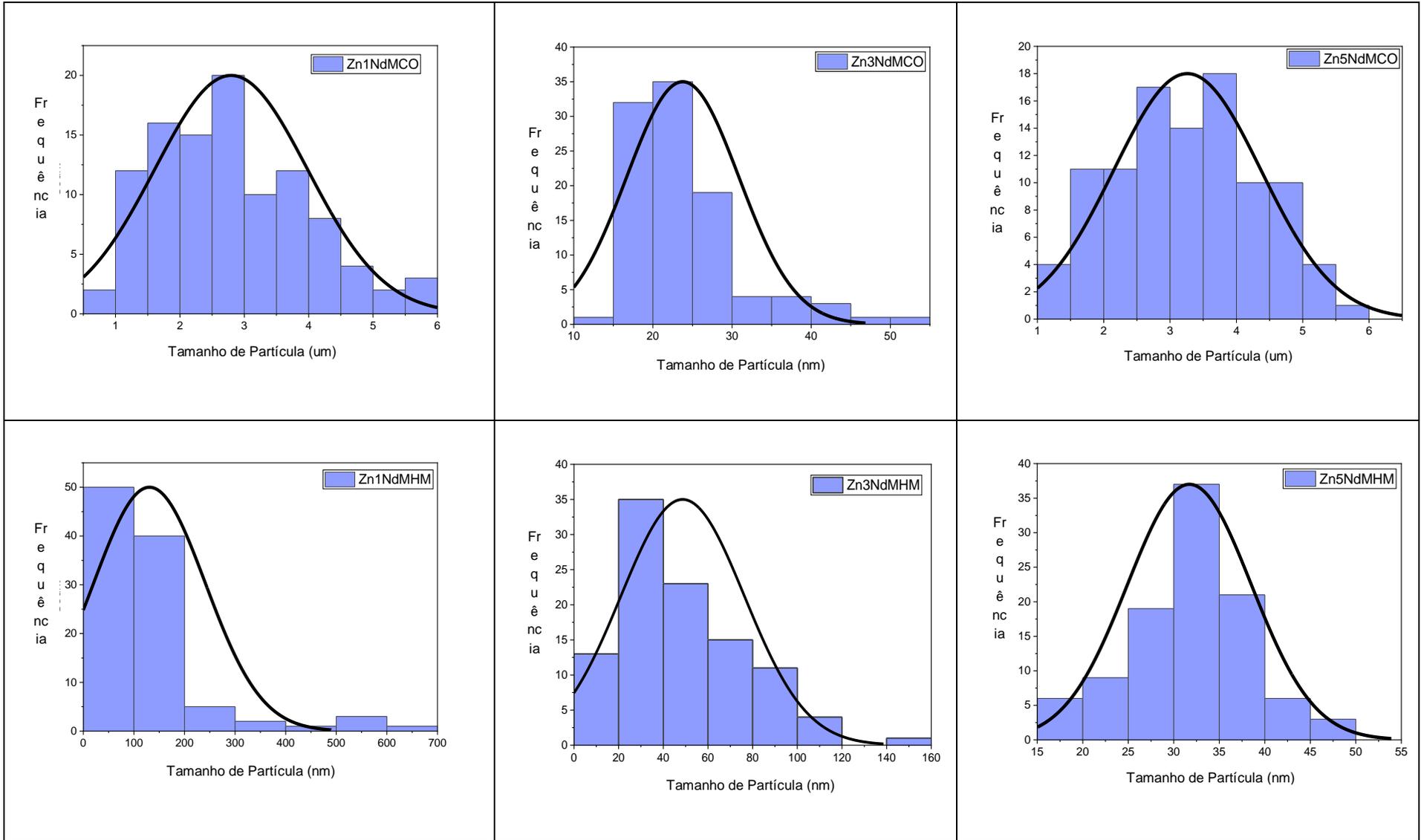
De acordo com Libanori (2011, p. 54), as variações de tamanho observadas se devem ao fato das sínteses serem realizadas em meio básico, no qual os processos de solubilização/recristalização ocorreram em tempos diferentes ao longo dos diferentes processos.

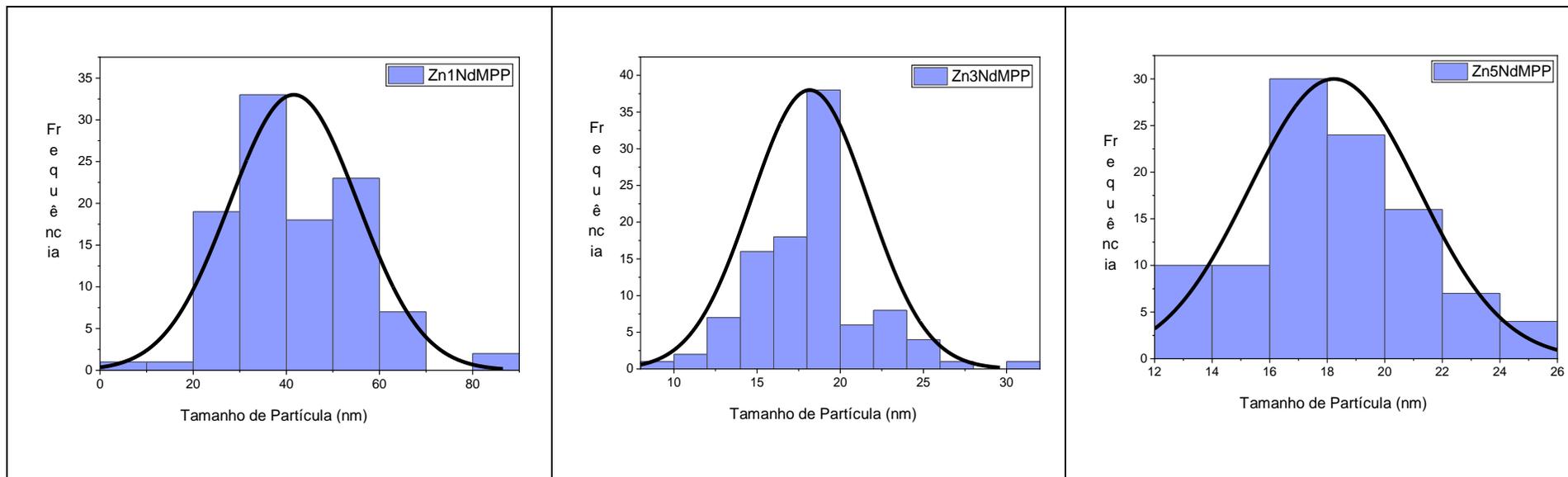
No trabalho de SOUZA et al (2015, p. 72) estudou-se a adição de nanopartículas de óxido de zinco em filmes de polietileno de baixa densidade e de polietileno de baixa densidade linear modificado com anidrido maleico e avaliação da atividade antimicrobiana, e obteve uma distribuição de tamanho entre 90,1 e 145 nm. Já o trabalho de PEREIRA et al (2017, p. 661) realizou nanopartículas de ZnO pelos métodos de co-precipitação e hidrotermal e obteve tamanho de partículas entre 83 nm e 2 μm .

Figura 25 - Distribuição de Partículas - Image J



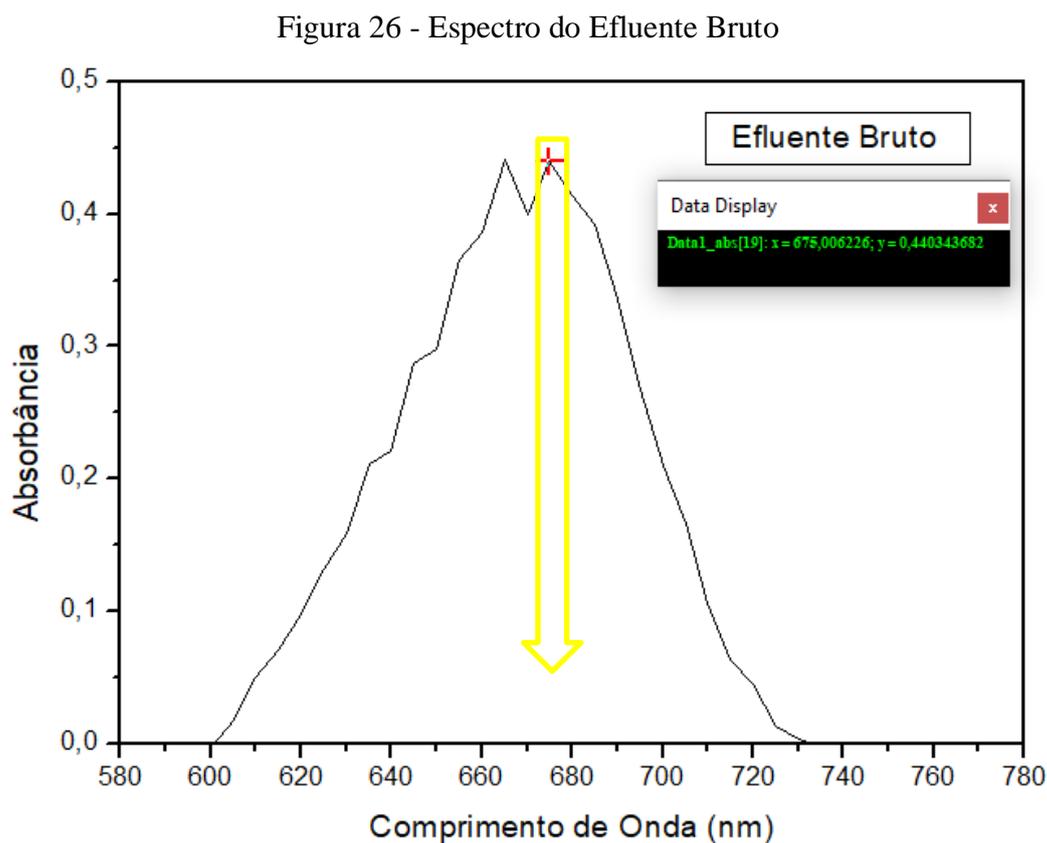






5.2 Resultados da Análise de Adsorção

Na Figura 26, encontra-se o gráfico de absorvância do efluente bruto, realizado no software Origin 6.0 e bases do pico colocadas no zero, onde destaca-se o pico do comprimento de onda respectivo ao corante índigo.



Fonte: A autora, 2021.

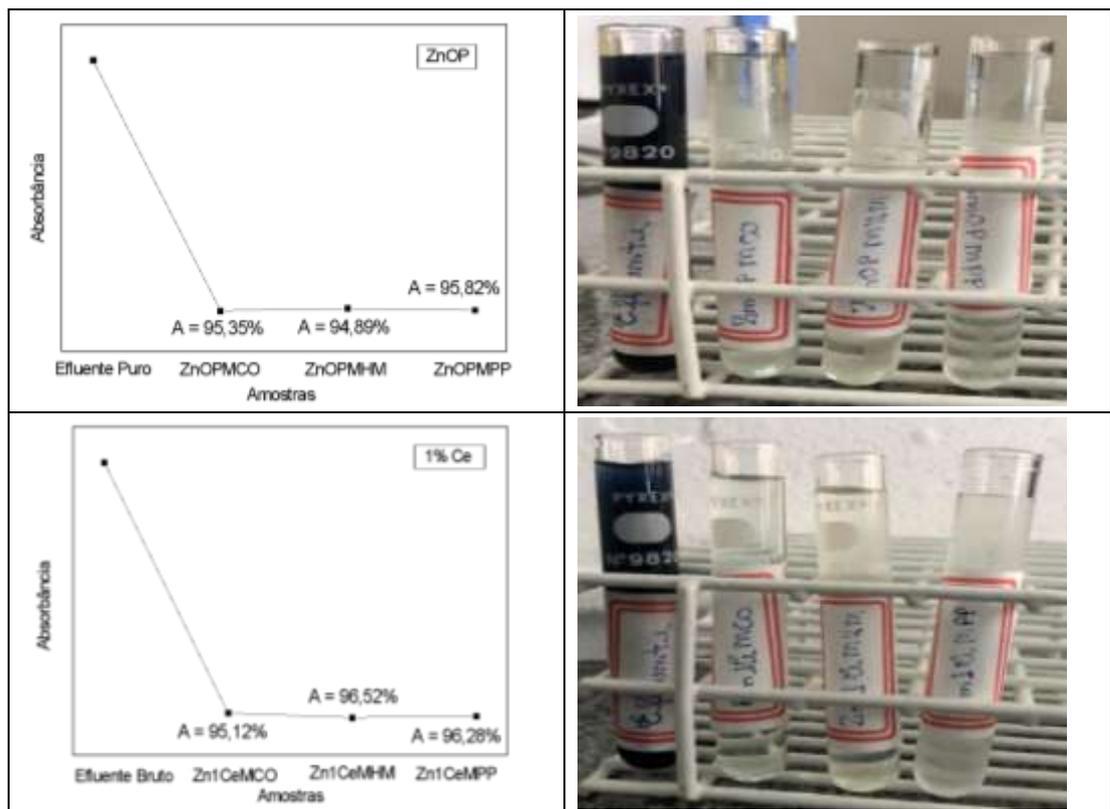
O trabalho de MARQUES (2017, p.52) a absorvância de um efluente onde existe a presença do corante índigo. Segundo Marques, o pico de absorvância do índigo é no comprimento de onda de 672nm. No presente trabalho o comprimento de onda do corante índigo foi em 675nm, muito próximo do apresentado por Marques.

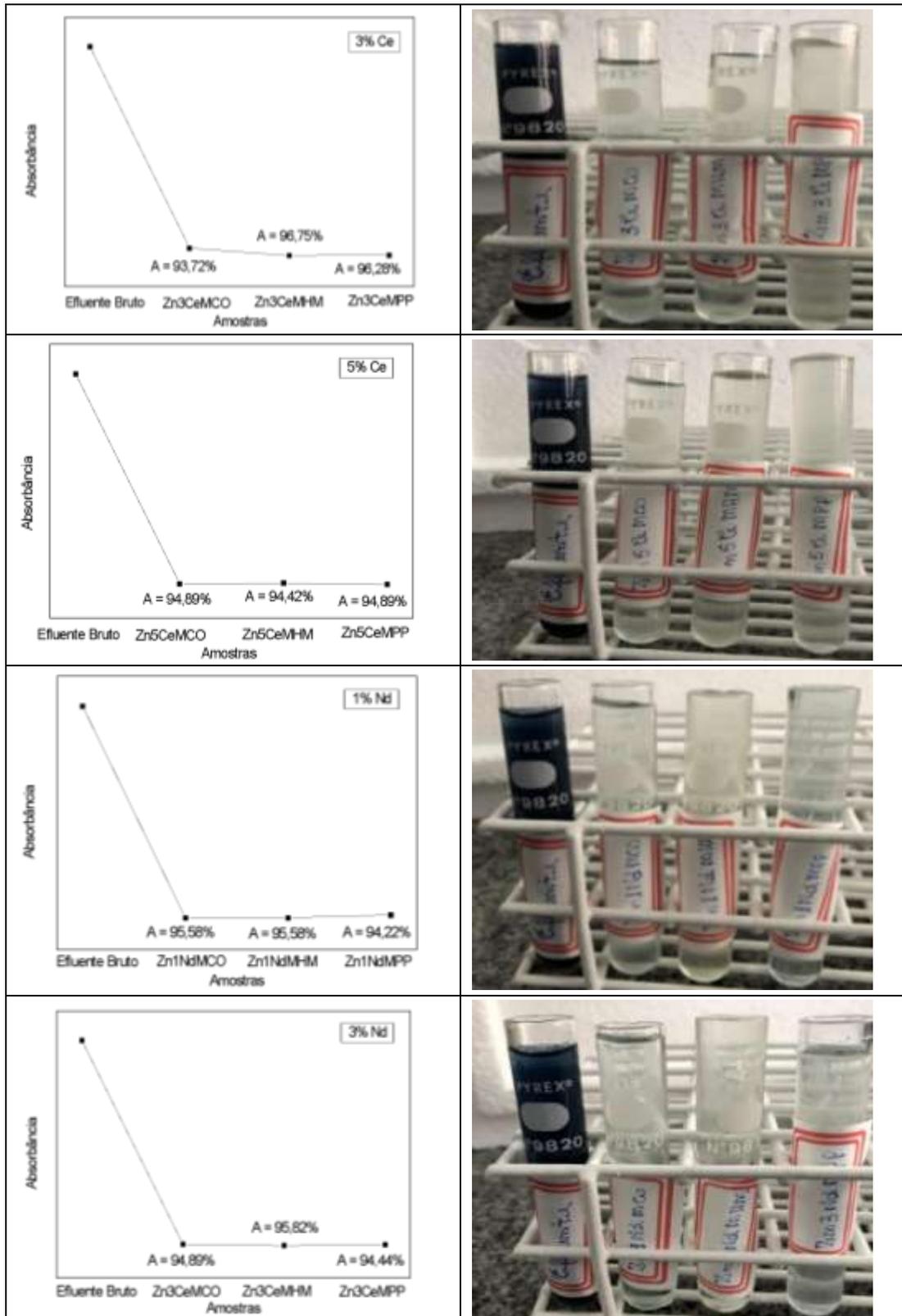
MARQUES (2017, p.53) explica que além dos corantes usados na etapa de tingimento dos fios de algodão, são utilizados também produtos químicos auxiliares no processo de tingimento e ao processo de engomagem dos fios, influenciando diretamente na composição do efluente, por isso a pequena diferença no comprimento de onda do corante índigo no efluente coletado para a realização do trabalho.

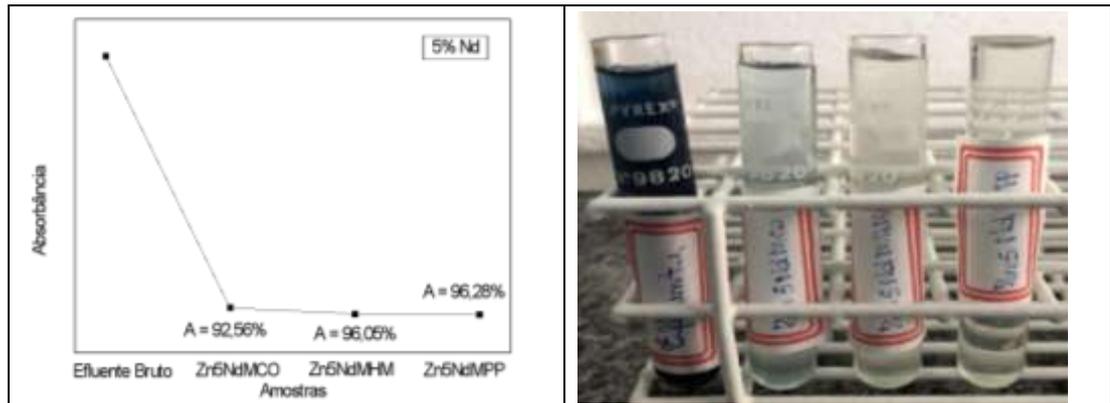
A partir da Figura 26, podemos observar o valor da concentração do índigo que foi de 0,44; sendo esse valor a absorbância usada para o cálculo da quantidade em percentual de índigo adsorvido pelos nanomateriais de ZnO.

Na Figura 27 apresenta-se os resultados de adsorção, em que mostra que para todas as amostras os resultados foram excelentes.

Figura 27 - Gráficos de absorbância em comparativo com a coloração do efluente pré e pós tratamento







Fonte: A autora, 2021.

Percebe-se que todos os materiais (nas suas mais variadas forma) se fizeram ótimos nanoadsorventes do corante índigo, removendo no mínimo 92,56% (Zn5NdMCO) e no máximo 96,75% (Zn3CeMHM) de índigo.

A Tabela 5 mostra um comparativo de diversos trabalhos que utilizaram o corante índigo como adsorvato, a eficácia de adsorção e o adsorvente usado.

Tabela 5 – Comparativo de eficácia de remoção de índigo em diferentes trabalhos

Material Adsorvente	% Remoção de índigo	Referência
Biomateriais formados por celulose e quitosana	88,2%	Zhu et al. (206, p. 9)
Nanopartículas mesoporosas de Fe/Mg	95%	Ahmed et al. (2017, p. 283)
Carvão ativado de celulose de madeira de Palma	86,9 – 96%	Wagh; Shivastava (2015, p. 111)
Zeolitas de cinzas volantes	90%	Terezinha et al. (2011, p. 620)
Neste trabalho	92,56 a 97,75%	-

Fonte: A autora, 2021.

Comparando com os trabalhos citados na Tabela 5, percebe-se que os resultados de taxa de adsorção do corante índigo em solução aquosa nesse trabalho se encontram dentro do reportado pela literatura, mesmo os adsorventes sendo diferentes.

A concentração do efluente com corante índigo foi calculado a partir da absorvância, utilizando a Lei de Beer (Equação 5), como o efluente foi coletado na saída de tingimento, não foi possível saber a concentração do mesmo dentro da indústria. Então, em laboratório foi realizado um teste para saber o valor da concentração de índigo presente no efluente, sendo

que dependendo da tonalidade de cor azul utilizada para tingir o fio de algodão, a concentração do índigo é diferente (tonalidades em ordem crescente de concentração de índigo: *baby blue*, *sky blue*, *angel blue*, *intense blue*).

$$A = \varepsilon mCl \quad \text{Eq. 5}$$

Onde:

A = Absorbância

Σm = Coeficiente de extinção molar

C = Concentração

l = Comprimento do percurso de 1 cm

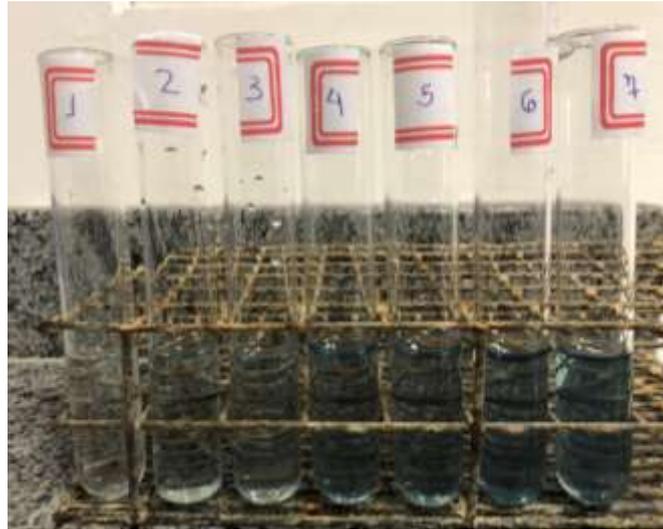
O primeiro passo para encontrar a concentração do efluente foi realizar diluições com água de acordo com a Tabela 6 e a Figura 28.

Tabela 6 – Dados para encontrar a concentração relativa do efluente

Cubeta	Efluente (mL)	Água (mL)	Concentração final (%)	Absorbância média
1	0,5	3,5	12,5	0,237
2	1	3	25,0	0,424
3	1,5	2,5	37,5	0,556
4	2	2	50,0	0,663
5	2,5	1,5	62,5	0,75
6	3	1	75,0	0,844
7	4	0	100,0	1,13

Fonte: A autora, 2021.

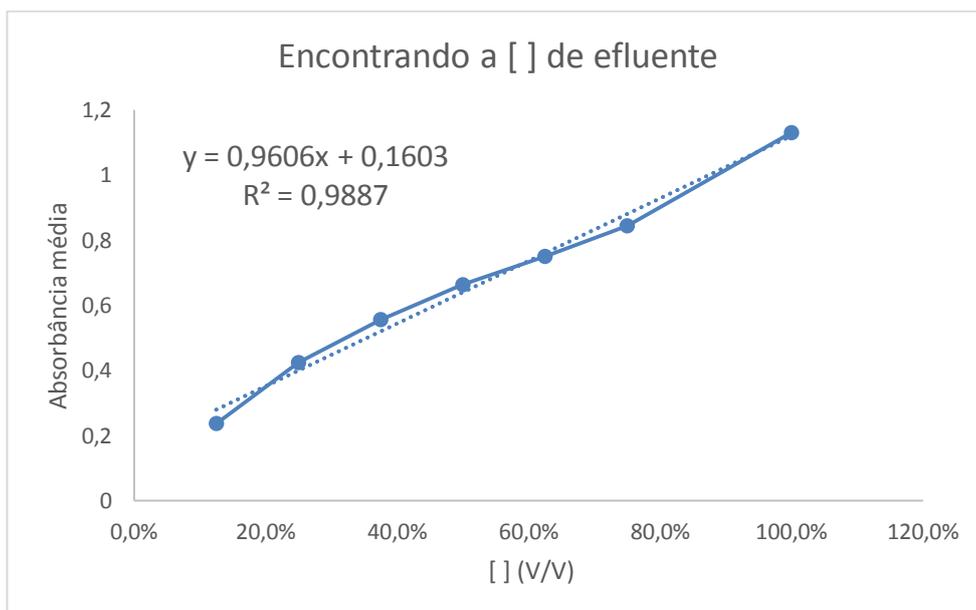
Figura 28- Diluições para encontrar a concentração



Fonte: A autora, 2021.

A segunda etapa foi realizar a análise do espectro de cada amostra, realizando um gráfico de Absorbância (variável dependente) x Concentração (variável independente), Figura 30, que nesse trabalho foi [V/V]. Com o conjunto de dados utilizados para criar a curva padrão do gráfico abaixo adicionou-se a linha de melhor ajuste aos pontos de dados e encontrou-se a equação da linha, na forma $y = mx + b$.

Figura 29 - Gráfico Absorbância x Concentração



Fonte: A autora, 2021.

$$A = 0,9606 [efluente] + 0,1603$$

$$[efluente] = \frac{A - 0,1603}{0,9606} 0,9606 [efluente] + 0,1603$$

$$[efluente] = 1,009 V/V$$

Assim, pôde-se encontrar a concentração em Volume/Volume do efluente têxtil com índigo, sendo de 1,009 V/V. Segundo AHMED (2017, p. 283), o efeito da concentração do corante desempenha um papel significativo em como uma certa massa de sólido adsorvente pode adsorver uma quantidade de corante.

Realizou-se também o teste de reuso dos sólidos adsorventes (nanopartículas), repetiu-se 4 ciclos de adsorções, sendo o primeiro ciclo com os resultados já apresentados na Figura 27. Para esse teste de reuso, o segundo ciclo, apenas alguns nanoadsorventes tiveram atividade de adsorção, no terceiro ciclo de adsorção nenhum dos nanomateriais tiveram reação. Isso pode ter ocorrido por conta de que no primeiro ciclo de adsorção os poros dos nanopós já estavam preenchidos com o adsorvato, o índigo. Caso houvesse algum tratamento dos nanoadsorventes após o primeiro ciclo, para reuso no segundo ciclo, aí sim poderia haver um maior percentual de adsorção.

Na Tabela 7, encontram-se os dados de adsorção apenas dos nanomateriais que se obteve sucesso no reuso, com as porcentagens adsorvidas.

Tabela 7 – Percentual adsorvido de materiais no reuso das amostras

Amostras	% Adsorvida em segundo ciclo de uso
ZnOPMCO	5,90%
ZnOPMHM	40,90%
ZnOPMPP	42,10%
Zn1CeMCO	28,60%
Zn1CeMPP	31,30%
Zn3CeMCO	34,50%
Zn5CeMPP	6,20%
Zn1NdMPP	30%
Zn5NdMPP	20%

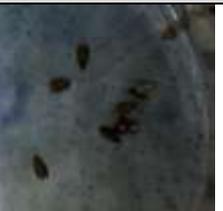
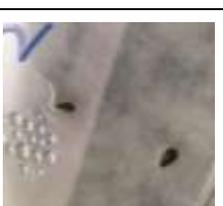
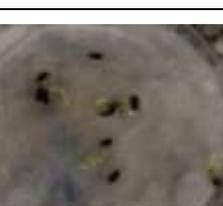
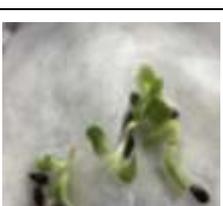
Fonte: A autora, 2021.

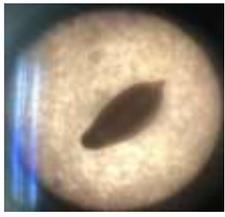
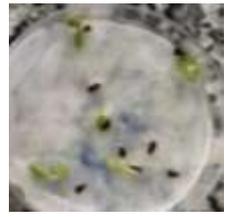
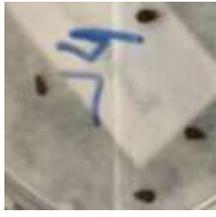
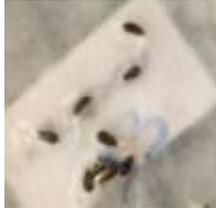
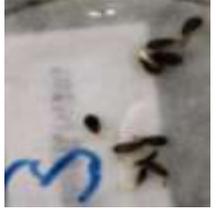
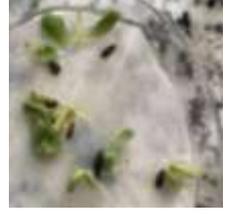
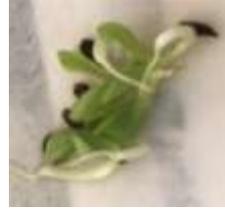
De acordo com a Tabela 7, as amostras puras pelos métodos hidrotermal e precursores poliméricos foram as que se saíram melhor para reuso. Isso pode estar relacionado com o tamanho da área superficial, que foi muito maior do que para as amostras dopadas.

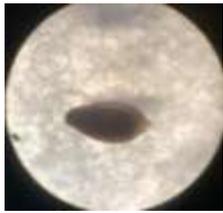
5.3 Resultados da Análise de Ecotoxicidade

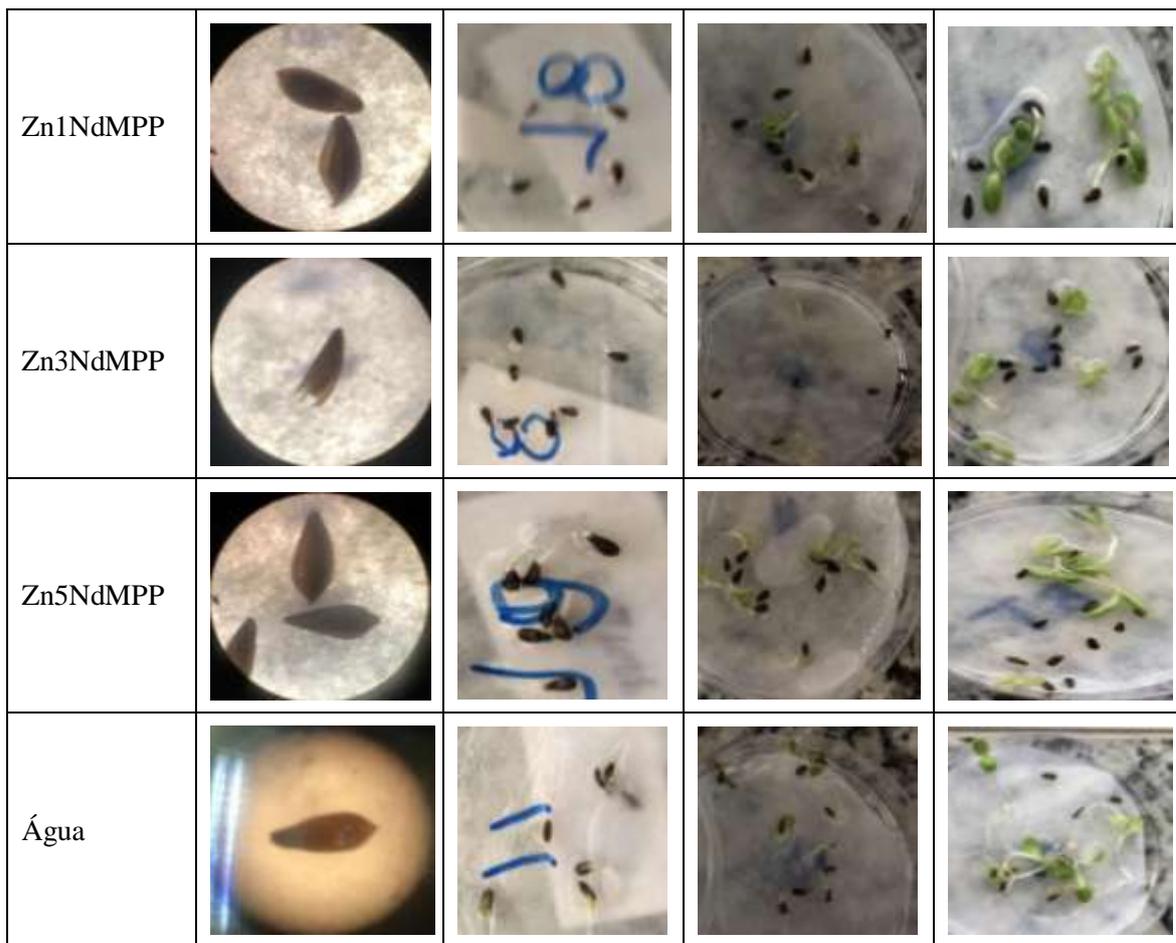
Na Figura 30 encontram-se as etapas de crescimento das sementes de alface da variedade Alface Repolhuda de Todo Año, nome científico *Lactuca sativa* com intervalos de 1, 3, 5 e 7 dias. E na Tabela 8, encontram-se os resultados de ICR e IG.

Figura 30 - Etapas de Crescimento das sementes de alface

Amostras	1 dia	3 dias	5 dias	7 dias
Efluente				
ZnOPMCO				
ZnOPMHM				
ZnOPMPP				
Zn1CeMCO				

Zn3CeMCO				
Zn5CeMCO				
Zn1CeMHM				
Zn3CeMHM				
Zn5CeMHM				
Zn1CeMPP				
Zn3CeMPP				

Zn5CeMPP				
Zn1NdMCO				
Zn3NdMCO				
Zn5NdMCO				
Zn1NdMHM				
Zn3NdMHM				
Zn5NdMHM				



Fonte: A autora, 2021.

Tabela 8 – Resultados da Análise de Toxicidade

Amostra	ICR	IG (%)
Efluente	ND	ND
ZnOPMCO	0,77	61,6
ZnOPMHM	0,42	29,4
ZnOPMPP	0,61	48,8
Zn1CeMCO	0,51	31
Zn3CeMCO	0,34	27,2
Zn5CeMCO	0,47	37,8
Zn1CeMHM	0,50	40
Zn3CeMHM	0,41	28,7
Zn5CeMHM	0,57	51,3
Zn1CeMPP	0,45	36
Zn3CeMPP	1	80

Zn5CeMPP	0,5	45
Zn1NdMCO	0,48	43,2
Zn3NdMCO	0,57	51,3
Zn5NdMCO	0,89	89
Zn1NdMHM	0,59	53,26
Zn3NdMHM	0,74	67
Zn5NdMHM	0,62	55,8
Zn1NdMPP	0,43	25,8
Zn3NdMPP	0,33	19,8
Zn5NdMPP	0,48	48

Fonte: A autora, 2021.

A germinação das sementes em água (sem contaminante) foi de 100%. Ao adotar esse valor como o limite de germinação, a toxicidade do efluente bruto é totalmente significativa, pois não houve germinação de nenhuma das sementes na placa. Já com o efluente tratado com as nanopartículas houve uma certa inibição de germinação, mas houve uma parcela de germinação das sementes, com no mínimo 19,8% de germinação (Zn3NdMPP) e no máximo 89% (Zn5NdMCO), indicando uma redução na toxicidade.

De acordo com YOUNG et al. (2012, p. 184), os valores de Índice de Germinação abaixo de 80% indicam inibição do crescimento, e os valores acima de **80%** indicam que o tratamento realizado no efluente bruto não é tóxico para a variedade de semente de alface utilizada. Segundo a ASTM 1963-02 (2003, ANDRADE *et al.* 2010), o Índice de Germinação acima de **55%** é considerado ótimo.

Segundo DELLAMATRICE (2005, p. 21), a degradação é considerada efetiva quando ocorre redução nos níveis de toxicidade, pois indica que foi cessado a formação de metabólitos tóxicos presentes no efluente. No seu trabalho, Dellamatrice utilizou um efluente contendo o corante têxtil índigo da Estação de Tratamento de Americana – SP, e como bioindicador as sementes de alface, e os resultados apresentaram redução na toxicidade após tratamento realizado com cianobactérias.

5.4 Resultados das Análises Físico-Químicas

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) está relacionada com a quantidade de oxigênio que processos biológicos necessitam para degradar a matéria orgânica, quanto maior a DBO maior é o impacto no corpo receptor, pois necessitará do oxigênio do meio para decompor a matéria orgânica restante.

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) também é um indicador de poluição assim como a DBO, porém a diferença é que a DQO corresponde à quantia de oxigênio consumido por materiais orgânicos que se oxidam sob condições experimentais definidas, indicando a concentração de matérias orgânicas presentes em efluentes.

A DQO elevada significa que o material orgânico consome muito oxigênio no processo de degradação. Ressalta-se que a DQO é sempre mais elevada que a DBO, pois a DBO se refere apenas a materiais biodegradáveis (SUPERBAC, 2021).

Na Tabela 9, encontram-se os resultados de DBO e DQO do efluente bruto e das amostras pós tratamento.

De acordo com o trabalho de SILVA *et al.* (2001, p. 3), os valores de DBO e DQO do efluente bruto foram de 548 mg/L e 1596 mg/L, respectivamente, e para o efluente utilizado nesse trabalho 635 mg/L e 1049,6 mg/L.

Tabela 9 - Resultados de DBO, DQO e pH

Amostra	DBO(mg O ₂ /L)	DQO(mg O ₂ /L)	DBO/DQO	pH
Efluente Bruto	636,5	1049,6	0,61	7,74±0,02
ZnOPMCO	743,8	1026,4	0,72	6,59±0,38
ZnOPMHM	826,6	931,2	0,89	7,17±0,08
ZnOPMPP	682,3	1044,7	0,65	7,24±0,12
Zn1CeMCO	592,7	981,8	0,60	7,28±0,01
Zn3CeMCO	778,7	1052,8	0,74	7,55±0,02
Zn5CeMCO	856,3	1059,4	0,81	7,45±0,01
Zn1CeMHM	474,8	1006,2	0,47	7,25±0,00
Zn3CeMHM	508,6	850,6	0,60	7,44±0,11
Zn5CeMHM	566,1	1034,7	0,55	7,21±0,18
Zn1CeMPP	607,6	1037,9	0,59	7,16±0,05
Zn3CeMPP	603,6	993,8	0,61	7,40±0,06
Zn5CeMPP	774,6	1014,4	0,76	7,11±0,02

Zn1NdMCO	697,9	1024,4	0,68	7,10±0,02
Zn3NdMCO	861,1	1083,2	0,79	7,21±0,04
Zn5NdMCO	357,8	888,2	0,40	7,02±0,12
Zn1NdMHM	771,1	1041,1	0,74	7,24±0,07
Zn3NdMHM	781,6	1048,4	0,75	7,31±0,10
Zn5NdMHM	814,9	1005,5	0,81	7,36±0,02
Zn1NdMPP	702,3	1036,6	0,68	7,27±0,06
Zn3NdMPP	643,2	1034,2	0,62	7,45±0,15
Zn5NdMPP	581,4	880,3	0,66	7,01±0,04

Fonte: A autora, 2021.

A Tabela 10, abaixo, mostra as características físico-químicas de efluentes brutos provenientes do processo de tingimento dentro das indústrias têxteis. As características mais monitoradas para efluentes têxteis são: DBO, DQO e pH, que são exigidos por órgãos ambientais, portanto os mais monitorados pelas indústrias.

Tabela 10 – Caracterização físico-química de efluente bruto

Etapa	DBO (mg O ₂ /L)	DQO (mg O ₂ /L)	pH
Tingimento	100 – 400	400 – 1400	1,5 – 10

Fonte: Adaptado DASGUPTA *et al.* (2015).

Os valores de DQO e pH do efluente bruto se enquadra dentro desses dados encontrados na literatura, já o valor de DBO se encontra um pouco acima do reportado na literatura.

Segundo o CONAMA, os valores exigidos de pH são entre 5 e 9 para descarte, mostrando que todos os valores de pH das amostras pós tratamento se enquadram na norma.

De acordo com o trabalho de SANTOS (2017, p. 65), em que é estudado um efluente proveniente do tingimento de pedras ágatas no Rio Grande Sul utilizando o corante Rodamina B, os valores encontrados de DBO e DQO no efluente bruto são de 5800 mg/L e 18180 mg/L, respectivamente. No mesmo trabalho foi encontrado um cálculo de biodegradabilidade dado pela relação: DBO/DQO. O valor encontrado no trabalho de SANTOS foi de 0,32, e no presente trabalho foi de 0,61, demonstrando uma baixa biodegradabilidade e um baixo potencial do efluente ser tratado por processos biológicos.

Conforme o trabalho de MORAIS e SANTOS (2019, p.6), a legislação do CONAMA 430/2011 dita como padrão para lançamento de efluentes em corpos hídricos uma concentração exigida nos efluentes de DBO de 120 mg O₂/L, de DQO não é mostrado no artigo. Assim, os valores ainda estão acima do permitido, recomendando-se o uso de processos combinados como adsorção e tratamento biológico para melhor remoção de DBO e DQO.

Pode-se perceber também que houveram em algumas um aumento tanto de DBO e de DQO, e isso pode ser explicado pelos componentes que participam do processo de tingimento, além do corante índigo também são usados amido, ácidos e bases para controle rígido de pH. Isso ocorreu também no trabalho de STROHER (2010, p. 68), que estudou a adsorção de um efluente têxtil de lavanderia industrial com bagaço proveniente da casca da laranja.

6. CONCLUSÃO

Considerando, que o objetivo principal deste trabalho era a síntese, caracterização e aplicação de amostras adsorventes capazes de serem aplicados em processo de adsorção de efluentes têxteis, com o foco em reduzir a coloração do efluente de índigo, pode-se afirmar que o objetivo foi alcançado.

A pesquisa realizada com os materiais de ZnO puros e com adições de Cério e Neodímio, indicou um excelente desempenho adsorativo no tipo de material avaliado, principalmente em termos de remoção de cor, portanto a adsorção se mostrou uma alternativa tecnicamente viável para a remoção de cor do efluente têxtil.

É possível, dentro da indústria em estudo, aplicar a adsorção como uma etapa do processo, dessa forma diminuiria custos e melhoraria a qualidade de saída do efluente tratado.

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados materiais com diferentes morfologias pelos métodos de co-precipitação, hidrotermal assistido por micro-ondas e precursores poliméricos de nanocatalisadores de ZnO Puro, Zn_{1-x}Ce_xO (x =1,3,5% em mol) e Zn_{1-x}Nd_xO (x =1,3,5% em mol). As análises de caracterização das nanopartículas mostraram que para as análises de DRX e Espectroscopia Raman todas as amostras apresentaram cristalinidade e estrutura wurtzita, apenas as amostras Zn₃CeMPP e Zn₅CeMPP apresentaram segunda fase. As morfologias se diferenciaram, o que já se era esperado devido aos métodos de sínteses serem diferentes.

Na adsorção, os resultados foram surpreendentes, com um mínimo de 92,56% e um máximo de 97,75% de adsorvidade de índigo. Essas amostras podem ser reutilizadas, como comprovado. E como perspectiva de trabalho futuro, é extrair o corante utilizando um ácido fraco, como por exemplo o ácido acético, e elevar a capacidade de reutilização dessas amostras.

REFERÊNCIAS

AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Farmacopeia Brasileira, volume 1. 5ª ed. Brasília, 2010.

ALBERS, A. P. F. *et al.* Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.

ALLEN, T. **Surface area and pore size determination**. London. 1997. 5th ed, 1997.

ALMEIDA, E. J. R.; DILARRI, G.; CORSO, C. R. **A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Bioquímica e Microbiologia) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2014.

ANDRADE, V. T. *et al.* Toxicity Assessment of Oil Field Produced Water Treated By Evaporative Processes to Produce Water to Irrigation. **Water Science and Technology**, v.62, n.3, p.693-700, 2010.

ARAÚJO, E. R. *et al.* **Validação de método espectrofotométrico UV-VIS e espectrofluorimétrico para determinação de corante vermelho de origem biotecnológica associado a nanocarreadores**. 74f. Dissertação (Mestrado Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2019.

ARAÚJO, K. S. *et al.* Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 2, p. 387-401, 2016.

ASTM E **1963-02**, American Society for Testing and Materials, Standard Guide For Conducting Terrestrial Plant Toxicity Test. 1ª ED. USA. 2003.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**. Dissertação de Mestrado. 179f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

BEZERRA, A. C. M.; PACHECO, M. T. T.; SILVEIRA, L. **Degradação de Óleo lubrificante Mineral pós aquecimento durante 48 H: Análise por Espectroscopia Raman**. Anais do Encontro Nacional de Pós Graduação, v. 3, n. 1, p. 78-82, 2019.

BRAGA, A. N. S. *et al.* Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, 2014.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. REEC-**Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 3, n. 1, 2011.

BÜRGER, T. S. **Desenvolvimento de filmes de ZnO para aplicação em fotocatalise**. 93f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

BUSCIO, V. *et al.* Reuse of textile wastewater after homogenization–decantation treatment coupled to PVDF ultrafiltration membranes. **Chemical Engineering Journal**, v. 265, p. 122-128, 2015.

CALLENDER, R. H. *et al.* Dispersion of Raman cross section in CdS and ZnO over a wide energy range. **Physical Review B**, v. 7, n. 8, p. 3788, 1973.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**. LTC, v. 8º Edição, 2008.

CANTELI, A. M. D. **Recuperação do aroma de café, benzaldeído, em coluna de adsorção utilizando carvão ativado**. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal do Paraná, Curitiba - 2013.

CAO, M. *et al.* Shape-controlled synthesis of flower-like ZnO microstructures and their enhanced photocatalytic properties. **Materials Letters**, v. 192, p. 1-4, 2017.

CARVALHO, I. S. *et al.* **Produção de nanopartículas de Y2O3 puro e dopado com Neodímio utilizando água de rio**. 93f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Sergipe, 2017.

COELHO, G. F. *et al.* Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, Umuarama, v. 3, p. 291-317, 2014.

Brasil.; Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 430, 2011.

COSTA, F. N. *et al.* **Remoção de corante índigo remanescente no efluente têxtil da bioestonagem por adsorção com bentonita sódica comercial e avaliação do reúso da água**. 102f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2019.

COSTA, T. C. C. **Síntese de nanopartículas de magnetita via decomposição térmica em meio não-aquoso**. 116f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

DASGUPTA, J. *et al.* Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: a state of the art review. **Journal of Environmental Management**, v. 147, p. 55-72, 2015.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdIPUCRS, 2007.

DELLAMATRICE, P. M. **Biodegradação e toxicidade de corantes têxteis e efluentes da Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Americana, SP.** 137f. Tese de Doutorado (Tese de Doutorado da Escola Superior de Agronomia “Luiz de Queiroz” – ESALQ/USP) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

DEZOTTI, M. Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos. **Volume 5 da Série Escola Piloto de Engenharia Química.** Editora E-papers, 2008.

ERHARDT, C. S.; BERGMANN, C. P.; RODRIGUEZ, A. A. L. Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas do óxido de zinco dopado com bismuto e sua caracterização. **Tecno-Lógica**, v. 22, n. 2, p. 207-212, 2018.

FARBUN, I. A.; ROMANOVA, I. V.; KIRILLOV, S. A. Optimal design of powdered nanosized oxides of high surface area and porosity using a citric acid aided route, with special reference to ZnO. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 68, n. 3, p. 411-422, 2013.

FELTRIN, C. W. **Síntese e propriedades do ZnO: correlação entre propriedades estruturais e atividade fotocatalítica.** 82f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

FERSI, C.; GZARA,.; DHAHBI, M. Treatment of textile effluents by membrane technologies. **Desalination**, v. 185, n. 1-3, p. 399-409, 2005.

FIRMINO, H. C. T. *et al.* Atividade Antimicrobiana de Nanopartículas de Óxido de Cério. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 12, n. 2, 2017.

FREIRE, R. S. *et al.* Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química nova**, 2000.

GOLDSTEIN, J. I., *et al.* Scanning Electron Microscopy and X – ray Microanalysis – A Textbook for Biologist, **Materials Scientist and Geologists.** 1992. Plenum Press. New York.

HERNANDEZ, A. E. **Síntesis y caracterización de compuestos de europio y neodimio con silício poroso.** 88f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências Aplicadas) – Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, 2018.

JARRAH, R. M. S.; ALESSA, I. M. The effect of annealing temperature on the structural and optical properties of nanostructure ZnO. **International Journal of Energy and Environment**, v. 10, n. 3, p. 163-168, 2019.

JIA, Y. *et al.* PEG aggregation templated porous ZnO nanostructure: room temperature solution synthesis, pore formation mechanism, and their photoluminescence properties. **CrystEngComm**, v. 15, n. 18, p. 3647-3653, 2013.

LEE, M. A **Raman study of CeO₂ nanomaterials with different morphologies.** 50f. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Biológica). Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, 2017.

- LIBANORI, G. S. N. **Avaliação da atividade catalítica de óxidos cerâmicos na conversão de óleos vegetais**. 92f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- MAJITHIA, R., *et al.* Mechanism of generation of ZnO microstructures by microwave-assisted hydrothermal approach. **Materials**, v. 6, n. 6, p. 2497-2507, 2013.
- MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; SOUZA, A. R. Propriedades Eletrônicas Estruturais e Constantes e Elásticas do ZnO. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 810-815, 2010.
- MARINHO, J. Z. *et al.* **Estudo estrutural e morfológico do óxido de zinco preparado pelo método hidrotérmico**. 80f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, 2013.
- MARQUES, A. F. **Pós-tratamento por membranas da água residuária do processo de tingimento de indústria têxtil com vistas ao reúso**. 143f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental e Sanitária) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
- MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química nova**, v. 30, n. 8, p. 2001, 2007.
- MAYRINCK, C. *et al.* Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1185-1204, 2014.
- MAZALI, I. O. Processos químicos de síntese de pós inorgânicos para a produção de cerâmicas avançadas. **Ver. Cient. do IMAPES**, p. 20-26, 2005.
- MEIJA, J. *et al.* Atomic weights of the elements. **Pure Application Chemistry Journal**, Volumen 3, pp. 265-291, 2016.
- MELLO, H. A.; INFRATOR, E. Dispositivos Semicondutores. **4ªed. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos Editora**, 1980.
- MENEZES, C. M. S. **Reuso de efluente cervejeiro tratado para fins agrícolas—um estudo de caso no município de Estância/SE**. 41f. Monografia (Bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, 2019.
- MINERAL COMMODITY SUMMARIES. 2019. Disponível em: https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs2019_all. Acesso em: 31 ago 2019.
- MIRJALILI, M, NAZARPOOR K, KARIMI, L. 2011. Eco-friendly dyeing of wool using natural dye from weld as co-partner with synthetic dye, **J Clean Prod** 19:1045-1051.
- MORAIS, A. **Desenvolvimento de semicondutores magnéticos diluídos à base de ZnO dopado com Ni obtidos por reação de combustão como materiais de Spintrônica**. 55f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2018.

MORAIS, N. W. S.; SANTOS, A. B. Análise dos padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos e de reúso de águas residuárias de diversos estados do Brasil. **Revista DAE**, núm. 215, vol. 67, janeiro a março de 2019.

MOREIRA, S. C. **Efeitos ecotoxicológicos dos corantes índigo sintético e natural sobre a microalga *Raphidocelis subcapitata* e sobre o peixe *Danio rerio***. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2019.

MUKHAMEDSHINA, D. *et al.*, Fabrication and study of sol-gel ZnO films for use in Si-based heterojunction photovoltaic devices. **Modern Electronic Materials**, 2017.

MUÑOZ, M. M. **Estudo dos mecanismos de formação de estruturas de ZnO com diferente morfologia e a sua influência na eficiência da atividade fotocatalítica sobre moléculas orgânicas**. 176f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade de Brasília, Brasília, 2018.

MURADOR, A. **Síntese e caracterização de ZnO/TiO₂ nanoestruturado**. 132f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2012.

NASCIMENTO, L. E. **Estudo da atividade fotocatalítica dos nanocompósitos TiO_{2-x%} CeO₂ e CeO_{2-x%} TiO₂ obtido pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas**. 73f. Dissertação (Mestrado Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

NEVES, C. V. *et al.* Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção do corante azul reativo 5G utilizando escama de peixe como adsorvente. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 227-234, 2015.

NOMURA, D. A. *et al.* **Espalhamento dinâmico de luz**. Apostila para a 2a Escola de Colóides da USP, p. 1-18, 2014.

NUNES, T. B. O. **Estudo da atividade fotocatalítica de filmes finos multicamadas de TiO₂/CeO₂**. 52f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

OLIVEIRA, A. L. M. *et al.* **Nanoestruturas de óxido de zinco obtidas pelo método hidrotermal de micro-ondas doméstico**. 126f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, 2009.

PAPINI, C. J. **Estudo comparativo de métodos de determinação do tamanho de partícula**. 130f. Dissertação (Mestrado Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2003.

PARANGUSAN, H.; PONNAMMA, D.; AL-MAADEED, M.A. A. Effect of cerium doping on the optical and photocatalytic properties of ZnO nanoflowers. **Bulletin of Materials Science**, v. 42, n. 4, p. 179, 2019.

PASCHOAL, F. M. M., TREMILIOSE-FILHO, G. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante Indigo Blue a partir de efluentes industriais. **Química Nova**. V.28, 2005.

PAUL, R. Denim and jeans. In: Denim. Boennigheim, Germany: **Elsevier**, 2015. p. 1–11.

PEREIRA, F. F. *et al.* Avaliação da nanotoxicidade de nanoestruturas de óxido de zinco visando aplicação em fertilizantes. In: Embrapa Instrumentação - Artigo em anais de congresso (ALICE). In: **WORKSHOP DA REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**, p. 659-662. Editores: Caue Ribeiro de Oliveira, Elaine Cristina Paris, Luiz Henrique Capparelli Mattoso, Marcelo Porto Bemquerer, Maria Alice Martins, Odílio Benedito Garrido de Assis, 2017.

PEREIRA, G. de S. **Materiais e Processos Têxteis**. IFSC Campus Araranguá, 2009.

PIRES, V. S. *et al.* **Avaliação da remoção da cor do efluente têxtil através do processo de adsorção com carvão ativado proveniente de folhas de Abacateiro (Persea americana Mill)**. 55f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Sanitária e Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.

RAHMAN, Q. I. *et al.* Hexagonal ZnO nanorods assembled flowers for photocatalytic dye degradation: growth, structural and optical properties. **Superlattices and Microstructures**, v. 64, p. 495-506, 2013.

RÊGO, I. M.; FREITAS, P. A. **Estudo da caracterização química do efluente gerado pelo enxague de tecido de algodão tingido com o corante índigo blue (2, 2'-BIS (2, 3-DIIDRO-3-OXOINDOLILIDENO))**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Mauá, 2014.

REZAEI, M.; YANGJEH, A. Simple and large scale refluxing method for preparation of Ce-doped ZnO nanostructures as highly efficient photocatalyst. **Applied surface science**, v. 265, p. 591-596, 2013.

ROCHA, L. S. R. **Sensores de gás nanoestruturados para CO (g): coisa “céria”**. 128f. Tese (Doutorado em Ciências, especialidade em Cerâmicos) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2019.

RODNYI, P; KHODYUK, P. Optical and Luminescence Properties of Zinc Oxide. **Optics and Spectroscopy**. São Petersburgo, v.111, n 5, p. 776-785, 2011.

SABBAGHAN, Maryam; FIROOZ, Azam Anaraki; AHMADI, Vahid Jan. The effect of template on morphology, optical and photocatalytic properties of ZnO nanostructures. **Journal of Molecular Liquids**, v. 175, p. 135-140, 2012.

SAHU, D. R. *et al.* Growth and application of ZnO nanostructures. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 10, n. 5, p. 814-838, 2013.

SANTANA, M. F. S. *et al.* Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.14, n.3, p.261-273, 2012.

SANTOS, A. R. *et al.* Aplicação da espectroscopia Raman na caracterização de minerais pertencentes a uma geocoleção. **Química Nova**, v. 42, n. 5, p. 489-496, 2019.

SANTOS, C. C. L. **Síntese e aplicação biotecnológica de nanoestruturas de óxido de cério (IV), obtidas pelo método hidrotermal de micro-ondas**. 134f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2013.

SANTOS, C. R. **Integração dos processos fenton e adsorção para o tratamento de efluentes do tingimento de ágatas contendo o corante rodamina B**. 111f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

SANTOS, M. L. P. *et al.* **A emergência dos nanomateriais na ciência, tecnologia e sociedade, inclusão no currículo do 12º ano**. 78f. Tese (Doutorado em Ensino de Física e Química) – Universidade da Beira Interior, 2010.

SENA, M. S. **Avaliação do potencial fotocatalítico do molibdato de cério obtido pelo método EDTA/citrato na degradação do azul de metileno**. 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

SERIÑA, J. M. S. **Potencial de transporte de nanopartículas de óxido de cobre a través de matrices granulares representativas de suelo**. 96f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidad Iberoamericana Ciudad de México, 2019.

SHINGANGE, K. *et al.* 0D to 3D ZnO nanostructures and their luminescence, magnetic and sensing properties: Influence of pH and annealing. **Materials Research Bulletin**, v. 85, p. 52-63, 2017.

SILVA, D. Q. *et al.* Avaliação da degradação do óleo lubrificante automotivo por meio da espectroscopia UV-Vis. **Anais do Encontro Nacional de Pós Graduação**, v. 1, n. 1, p. 102-106, 2017.

SILVA, F. J. A. *et al.* II-113-Descolorização de Efluente de Indústria Têxtil utilizando coagulante natural (MORINGA OLEIFERA E QUITOSANA). **21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. 2001.

SILVA, J. T. T. *et al.* **Hidrociclização aplicada ao processamento físico de concentrado fosfático contendo minérios de terras raras**. 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, João Pessoa, 2019.

SILVA, K. K. O. S. **Caracterização do efluente líquido no processo de beneficiamento do índigo têxtil**. 177f. Dissertação de Mestrado (Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

SILVA, R. A. **Síntese de nanoestruturas de ZnO por redução carbotérmica e hidrotermal, assistido por micro-ondas: caracterização como sensor**. 79f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.

SINDTÊXTIL.SINDICATO DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS DO ESTADO DE SÃO PAULO. (2009). Disponível em: <http://www.sindtextilsp.org.br/>. Acesso em: janeiro de 2021.

SINHA, P. *et al.* Surface Area Determination of Porous Materials Using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) Method: Limitations and Improvements. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 33, p. 20195-20209, 2019.

SMITH, W., HASHEMI, J., **Foundations of Materials Science and Engineering**, 5th. ed., McGraw-Hill, 2009.

SOARES, M. P. *et al.* **Síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas do $Zn_{(1-x)}Eu_xO$ ($0, 0 \leq x \leq 0,035$) produzido por reação de combustão**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, 2013.

SOTILES, A. R. **Estudo de diferentes tratamentos da caulinita para possível aplicação como adsorvente do corante têxtil C.I. Reactive Blue 203**. 98f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2017.

SOUSA, R. F. **Fabricação e caracterização de um filtro de rejeitos cerâmicos, carvão ativado e nanopartículas de ZnO para purificação de água**. 118f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018a.

SOUZA, B. G. **Análise dos aspectos físicos em peças confeccionadas em denim e submetidas a processos de estonagem**. 53f. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2018b.

SOUZA, R. C. *et al.* **Ação antimicrobiana de filmes de polietileno de baixa densidade e polietileno de baixa densidade linear modificado com anidrido maleico incorporados com nanopartículas de óxido de zinco**. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

SUBRAMANI, S. E.; THINAKARAN, N. Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of textile dyes onto chitosan. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 106, p. 1–10, 2017.

SUGIMOTO, L. Em busca de terras raras. Jul, 2019. Disponível em: <https://www.unicamp.br/unicamp/ju/noticias/2019/07/15/em-busca-de-terras-raras>. Acesso em: 30 de agosto de 2019.

SUPERBAC, 2021. Tratamento de efluentes: saiba qual é a diferença entre DBO e DQO. Disponível em: <https://blog.superbac.com.br/ambiental/dbo-e-dqo/>. Acesso em maio 2021.

SWART, J. W. **Semicondutores: fundamentos, técnicas e aplicações**. Campinas: Editora Unicamp, 2008.

TALARI, A. C. S. *et al.* Advances in Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 52, n. 5, p. 456-506, 2017.

TIELAS, A. *et al.* Nanomateriais – Guia para o espaço industrial SUDOE. **CarbonInspired**, v. 2, p. 13, 2014.

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola**. 116f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

VILLAS-BÔAS, L. A. *et al.* **Nano céria dopada com gadolína: condutividade elétrica e correlação com a micro e nanoestrutura**. 246f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, 2013.

VOLANTI, D. P. *et al.* Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 459, p. 537–542, 2008.

VON SPERLING, M. Wastewater characteristics, treatment and disposal. **IWA publishing**, 2007.

WAGH, P. B.; SHRIVASTAVA, V. S. Removal of indigo carmine dye by using palm wood cellulose activated carbon in aqueous solution: a kinetic and equilibrium study. **International Journal of Latest Technology in Engineering, Management & Applied Science**, v. 4, p. 106-114, 2015.

WANG, J. *et al.* Defect-rich ZnO nanosheets of high surface area as an efficient visible-light photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 192, p. 8-16, 2016.

YANG, Y. *et al.* Structural, optical and electrical properties of CeO₂ thin films simultaneously prepared by anodic and cathodic electrodeposition. **Applied Surface Science**, 440, 1073-1082.

YOUNG, B. J. *et al.* Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.76, p.182-186, 2012

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. **Corantes - Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. Editora Unesp, Cultura Acadêmica, 2016.

ZHU, X. *et al.* Removal of toxic indigo blue with integrated biomaterials of sodium carboxymethyl cellulose and chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 91, p. 409-415, 2016.

ZOZ, B. Conheça os impactos da indústria têxtil no meio ambiente. Route Brasil, 2020. Disponível em: <https://routebrasil.org/2020/08/14/conheca-os-impactos-da-industria-textil/>. Acesso em: jan 2021.